



TESIS - SK142502

**AKTIVITAS KATALITIK OKSIDA PEROVSKIT
 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,7-0,9$) DALAM
REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA**

NIKMATIN SHOLICHAH
1414 201 037

DOSEN PEMBIMBING
Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



THESIS - SK142502

**THE CATALYTIC ACTIVITY OF
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.7-0.9$) PEROVSKITE
OXIDE IN PARTIAL OXIDATION OF METHANE**

**NIKMATIN SHOLICAH
1414 201 037**

**SUPERVISOR
Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.**





**MAGISTER PROGRAM
INORGANIC CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
NIKMATIN SHOLICHAH
NRP. 1414 201 037

Tanggal Ujian : 23 Januari 2017
Tanggal Wisuda : Maret 2017

Disetujui oleh :

- 
1. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. (Pembimbing)
NIP. 19691017 199412 1 001
- 
2. Prof. Dr. Fer. nat. Irmira Kris Murwani (Penguji)
NIP. 19641224 198903 2 002
- 
3. Dr. Yuly Kusumawati, M.Si. (Penguji)
NIP. 19840524 200812 2 006
- 
4. Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D. (Penguji)
NIP. 19810128 200812 2 003

an. Direktur Program Pascasarjana,
Asisten Direktur


Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng.
NIP. 19611021 198603 1 001

AKTIVITAS KATALITIK OKSIDA PEROVSKIT
 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,7-0,9$) DALAM REAKSI OKSIDASI
PARSIAL METANA

Nama mahasiswa : Nikmatin Sholichah
NRP : 1414 201 037
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

ABSTRAK

Oksida perovskit merupakan jenis katalis yang mempunyai sifat mobilitas oksigen, yaitu oksigen kisi dapat meninggalkan struktur tanpa terjadi perubahan struktur. Sifat kelebihan tersebut dimanfaatkan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana yang menghasilkan *syngas*. Sintesis katalis oksida perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ dengan nilai $y = 0,7; 0,8$ dan $0,9$ telah berhasil dilakukan melalui metode *solid state*. Difraktogram sinar-X menunjukkan telah terbentuk fasa perovskit. Substitusi logam Fe menyebabkan pergeseran nilai 2θ yang lebih rendah. Uji aktivitas katalitik dilakukan dengan *fixed-bed reactor*. Hasil reaksi reduksi menunjukkan waktu optimum terjadi pada menit ke 30-60. Pada uji aktivitas katalitik diperoleh suhu optimum pada suhu $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selain produk *syngas*, produk lain yang terbentuk adalah CO_2 dan C.

Kata kunci: oksida perovskit, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, aktivitas katalis, reaksi oksidasi parsial metana

THE CATALYTIC ACTIVITY OF PEROVSKITE OXIDE

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.7-0.9$) IN PARTIAL OXIDATION OF METHANE

By	: Nikmatin Sholichah
Student Identity Number	: 1414 201 037
Department	: Chemistry ITS
Supervisor	: Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

ABSTRACT

Perovskite oxide is a type of catalyst that has the oxygen mobility property, which means that the oxygen can leave the structure without deforming structure. This advantage is used in the partial oxidation of methane to produce syngas. Catalytic partial oxidation of methane to syngas using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ with a value of $y = 0.7, 0.8$ and 0.9 was studied. The perovskite oxides were synthesized using solid-state method. X-ray diffraction (XRD) patterns of all LSCF samples showed perovskite phase has been formed. The 2θ gradually decreased as Fe increased, which means that the volume crystal of the sample increased. The catalytic activity was evaluated in a fixed-bed quartz reactor. The result showed a reduction reaction occurs at the optimum time 30-60 minutes. On the influence of temperature syngas obtained optimum results occur at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Additionally, other products formed are CO_2 and C.

Keywords: perovskite oxide, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, catalyst activity, partial oxidation of methane

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga tesis yang berjudul **“Aktivitas Katalitik Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,7-0,9$) dalam Reaksi Oksidasi Parsial Metana”** dapat diselesaikan dengan baik.

Penulis menyampaikan banyak terima kasih kepada:

1. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan arahan, bimbingan dan masukan selama penyusunan naskah tesis.
2. Prof. Dr. rer.nat. Irmira Kris Murwani, selaku dosen wali yang telah memberikan saran dan arahan dalam perbaikan naskah tesis.
3. Prof. Mardi Santoso, Ph.D, selaku Kaprodi Magister Kimia ITS.
4. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, selaku Ketua Jurusan Kimia ITS.
5. Kedua orang tua dan keluarga atas doa, dukungan dan motivasinya.
6. Anggota tim penelitian Material Penyimpan Energi, teman-teman Program S2 Kimia angkatan 2014, anggota Laboratorium Kimia Material dan Energi serta semua pihak yang telah mendukung selama penulisan tesis.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini tentu tidak lepas dari kekurangan, maka dari itu segala saran dan kritik yang membangun untuk kebaikan tesis sangat diperlukan. Semoga tesis ini memberikan manfaat bagi penulis maupun pembaca.

Surabaya, 18 Januari 2017

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK.....	iv
ABSTRACT.....	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1	Latar Belakang.....	1
1.2	Rumusan Masalah.....	4
1.3	Tujuan Penelitian.....	4
1.4	Manfaat Penelitian.....	4

BAB 2 KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1	Oksida Perovskit.....	5
2.2	Sifat Oksida Perovskit.....	7
2.3	Oksida Perovskit LSCF.....	8
2.4	Sintesis Oksida Perovskit LSCF.....	10
2.5	Reaksi Oksidasi Parsial Metana.....	12
2.6	LSCF sebagai Katalis Reaksi Oksidasi Parsial Metana.....	15
2.6.1	Pengaruh Suhu Reaksi.....	18
2.6.2	Pengaruh Rasio konsentrasi Reaktan.....	29
2.7	Tinjauan Instrumen.....	20
2.7.1	Difraksi Sinar-X.....	21
2.7.2	TGA-DTG.....	23
2.7.3	SEM-EDX.....	23
2.7.4	Kromatografi Gas (GC).....	24

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1	Alat dan Bahan.....	27
3.1.1	Alat.....	27

3.1.2	Bahan.....	28
3.2	Prosedur Kerja.....	28
3.2.1	Destruksi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO	28
3.2.2	Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit LSCF.....	28
3.2.3	Uji Aktivitas Katalis.....	31

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Sintesis dan Karakterisasi Katalis Oksida Perovskit LSCF.....	35
4.2	Preparasi Katalis.....	40
4.3	Aktivitas Katalis.....	41
4.4.1	Pengaruh Waktu Reaksi.....	41
4.4.2	Pengaruh Suhu Reaksi.....	45
4.4	Karakterisasi Katalis Setelah Reaksi.....	51

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	55
5.2	Saran.....	55

DAFTAR PUSTAKA.....	57
----------------------------	-----------

LAMPIRAN.....	63
----------------------	-----------

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur oksida perovskit ideal.....	6
Gambar 2.2	Kekosongan oksigen pada struktur oksida perovskit ABO_3	8
Gambar 2.3	Kurva hasil reaksi oksidasi parsial metana pada suhu 900 °C dalam 11% CH_4/O_2	17
Gambar 2.4	Pengaruh suhu reaksi oksidasi parsial metana LSC 50 mg dengan $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:4$ (a) <i>yield</i> dan (b) selektivitas CO dan H_2	19
Gambar 2.5	Konversi CH_4 dan selektivitas CO dan H_2 dari perovskit LSC 50 mg sebagai fungsi rasio CH_4/O_2 pada suhu 900 °C	20
Gambar 2.6	Skema kerja difraksi sinar-X	21
Gambar 2.7	Pola difraksi oksida perovskit LSCF 8291 (a) sebelum (b) setelah reaksi oksidasi metana pada suhu 900 °C.....	23
Gambar 2.8	Skema reaktor pengujian reaksi oksidasi parsial metana.....	25
Gambar 3.1	Rangkaian reaktor pengujian reaksi oksidasi parsial metana	28
Gambar 3.2	Program suhu kalsinasi dengan penahanan (a) Suhu 400 °C selama 1 jam dan 890 °C selama 2 jam dan (b) kalsinasi lanjutan pada suhu 1000 °C selama 2 jam.....	30
Gambar 3.3	Tahapan reaksi reduksi katalis oleh CH_4 5%.....	31
Gambar 3.4	Tahapan reaksi oksidasi parsial metana (H_2 : waktu gas permeat ditampung dalam <i>gas bag</i>)	32
Gambar 4.1	Termogram TGA $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pada suhu 25–750 °C dengan laju kenaikan 10 °C.menit ⁻¹	36
Gambar 4.2	(a) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (b) Hasil dekomposisi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	36
Gambar 4.3	Serbuk oksida perovskit sebelum (atas) dan sesudah tahap kalsinasi (bawah) (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319	38
Gambar 4.4	Difraktogram oksida perovskit hasil sintesis dan standar LaCoO_3	39

Gambar 4.5	Difraktogram oksida perovskit hasil sintesis dan standar LaCoO ₃ (<i>zoom in</i>)	40
Gambar 4.6	Hasil proses pembuatan katalis oksida perovskit (a) <i>Pellet</i> dan (b) Granula berukuran 0,5–1 mm	41
Gambar 4.7	Konversi CH ₄ (%) dengan pengaruh waktu pada suhu 800 °C dan laju alir 50 mL.menit ⁻¹	42
Gambar 4.8	Jumlah mol CO dari reaksi reduksi katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319	43
Gambar 4.9	Selektivitas CO dari reaksi reduksi katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319.....	44
Gambar 4.10	Konversi CH ₄ katalis LSCF dalam reaksi oksidasi parsial metana, laju alir 60 mL.menit ⁻¹	46
Gambar 4.11	Jumlah mol CO dari produk reaksi OPM katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319	47
Gambar 4.12	Perbandingan selektivitas CO dan CO ₂ pada penggunaan katalis (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319	49
Gambar 4.13	Difraktogram katalis sebelum dan setelah reaksi pada suhu 900 °C: (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319	51
Gambar 4.14	Foto SEM-EDX katalis: (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7337 setelah reaksi selama 120 menit dan (c) LSCF 7337 pada suhu 900 °C	52

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan produksi sintesis gas dari beberapa metode/jalur.....	13
Tabel 3.1	Komposisi reaktan dalam pembuatan perovskit LSCF.....	29

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Skema kerja.....	63
Lampiran B	Perhitungan.....	66
Lampiran C	Data penunjang	75

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Peningkatan kebutuhan bahan bakar minyak saat ini sangat tinggi sehingga menyebabkan ketersediaan bahan bakar mulai menipis. Berdasarkan data yang disebutkan oleh Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), bahwa pada tahun 2012 terjadi peningkatan konsumsi energi sebesar 1,9% dari tahun sebelumnya (Sugiyono dkk., 2014). Peningkatan tersebut juga terjadi setiap tahun, oleh sebab itu dibutuhkan energi alternatif untuk mengatasi masalah tersebut.

Salah satu sumber daya alam yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif adalah gas alam. Gas alam mempunyai potensi yang besar sebagai pengganti minyak bumi yang semakin berkurang setiap tahun. Namun dalam hal ini gas alam harus dikonversikan dalam bentuk cair, agar dapat dimanfaatkan secara meluas. Balachandran dkk. (1995) melaporkan bahwa gas metana merupakan gas alam yang tepat untuk digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak. Jumlah gas metana sangat berlimpah dan memiliki struktur hidrokarbon yang ringan, sehingga dapat mudah diubah dalam bentuk cair dengan metode oksidasi gas metana.

Proses konversi metana dapat dilakukan secara langsung dan tidak langsung. Contoh konversi langsung adalah kopling oksidasi metana menjadi etilen dan oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehid serta hidrokarbon dengan rantai yang lebih panjang, sedangkan untuk konversi metana tidak langsung adalah pembentukan gas alam menjadi *syngas* (campuran gas hidrogen dan karbon monoksida) yang kemudian dimanfaatkan untuk memproduksi serangkaian produk kimia, seperti sebagai cairan bahan bakar dan metanol (Dong dkk., 2001).

Konversi metana secara tidak langsung lebih dipilih, karena hasil produk konversi langsung lebih mudah teroksidasi menjadi CO₂ dan H₂O dan mengarah ke selektivitas yang rendah daripada produk yang diinginkan. Salah satu metode produksi *syngas* adalah melalui oksidasi parsial metana/OPM (*Partial Oxidation of*

Methane). Diantara kelebihan menggunakan metode oksidasi parsial metana antara lain: reaksi yang terjadi adalah reaksi eksotermal dan laju reaksinya orde 1 dan 2. Rasio molar produk CO dan H₂ yang dihasilkan adalah 2:1, perbandingan tersebut sesuai stoikiometri yang dibutuhkan reaksi Fischer-Tropsch untuk produksi metanol (Ruiz-Trejo dkk., 2015). Disamping itu, reaksi OPM menggunakan energi yang lebih efisien sehingga dapat mengurangi dampak lingkungan (Dedov dkk., 2015).

Reaksi oksidasi parsial dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu: suhu reaksi, perbandingan konsentrasi reaktan, tekanan dan laju alir reaktan (York dkk., 2003). Dilaporkan bahwa pada awal penelitian reaksi OPM hanya terjadi pada suhu tinggi (850 °C). Hal tersebut mendorong para peneliti selanjutnya yaitu Green pada tahun 1980an menemukan katalis untuk meningkatkan reaksi oksidasi parsial metana, yaitu katalis tersebut dapat menurunkan suhu reaksi namun tetap menghasilkan selektivitas yang tinggi. Katalis yang sesuai untuk reaksi oksidasi parsial metana adalah oksida perovskit (Lago dkk., 1997; Dai dkk., 2008b; Zhao dkk., 2014; Khine dkk., 2013).

Teraoka dkk. (1991) melaporkan bahwa material oksida perovskit mempunyai stabilitas termal yang tinggi. Disamping itu, material perovskit juga mempunyai sifat katalitik yang baik, sehingga banyak diaplikasikan sebagai katalisator dalam suatu reaksi. Dan salah satunya banyak diaplikasikan dalam oksidasi parsial metana (Morales dkk., 2014; Ao dkk., 2016).

Oksida perovskit memiliki rumus umum ABO₃ dimana A adalah ion logam alkali, alkali tanah atau tanah jarang, serta B adalah ion logam transisi (Mn, Co, Fe, Ni, Te) atau logam lain yang ukurannya lebih kecil daripada A. Kelebihan material oksida perovskit adalah material yang menjanjikan karena jumlah oksigen dapat diatur melalui pengaturan komposisi ion-ion penyusunnya (Lago dkk., 1997; Enger dkk., 2008).

Pada saat reaksi reduksi, ion-ion oksigen pada struktur ABO₃ dapat lepas dan meninggalkan kekosongan oksigen, namun hal tersebut tidak menyebabkan perubahan struktur yang berarti dan kekosongan akan diisi kembali melalui reaksi oksidasi (Ningrum dkk., 2010). Sifat mobilitas oksigen tersebut dapat ditingkatkan dengan substitusi ion sisi A dan B (Nakamura dkk., 1983).

Salah satu jenis perovskit yang banyak diteliti untuk reaksi oksidasi parsial metana yakni berbasis kobalt yaitu LaCoO_3 (Teraoka dkk., 1991). Substitusi ion La^{3+} oleh ion Sr^{2+} dan substitusi ion Co^{3+} oleh ion Fe^{3+} dapat meningkatkan nilai stabilitas struktur. Substitusi Sr^{2+} pada kation A menyebabkan kekosongan oksigen sehingga dapat meningkatkan jumlah pelepasan oksigen. Seperti yang dilaporkan oleh Garcia-Belmonte dkk. (1998) dan Rousseau dkk. (2009) bahwa oksida perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7382) memiliki sifat katalitik yang dibutuhkan dalam reaksi katalis. Dai dkk. (2008b) melaporkan perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 8291) mampu mengkonversi metana sebesar 85% dan menghasilkan selektivitas CO sebesar 93% pada suhu reaksi 900 °C. Perbedaan hasil konversi dan selektivitas produk dipengaruhi oleh besarnya konsentrasi substitusi ion logam sisi A dan B, suhu reaksi dan perbandingan konsentrasi gas CH_4 dan O_2 yang diberikan.

Pengaruh substitusi ion logam Sr^{2+} terhadap ion La^{3+} pada LSCF ditunjukkan oleh penelitian Dai dkk. (2008b), yakni hasil konversi oksidasi parsial metana oleh LaFeO_3 dan $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ berturut-turut sebesar 82,5 dan 83,5%. Dari data tersebut menunjukkan bahwa pengaruh jumlah ion Sr^{2+} dapat meningkatkan konversi metana namun dapat menurunkan selektivitas CO. Substitusi ion Sr^{2+} akan menyebabkan berkurangnya jumlah ion oksigen yang terikat pada kisi kristal perovskit (Wei dkk., 2008). Maka dari itu substitusi jumlah Sr^{2+} hanya diperbolehkan maksimal 30%. Morales dkk. (2014) melakukan penelitian tentang kemampuan stabilitas $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ sebagai katalis dalam reaksi OPM. Hasil yang diperoleh konversi CH_4 optimum pada suhu 900 °C, sedangkan selektivitas CO dan H_2 meningkat signifikan pada suhu 750 °C pada rasio reaktan $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2$. Namun pada penelitian tersebut masih terbentuk deposisi karbon pada permukaan katalis, sehingga selektivitas tidak maksimal. Khine dkk. (2013) melaporkan aktivitas katalitik dari substitusi kation B, hasilnya menunjukkan bahwa selektivitas *syngas* optimum diperoleh dari logam Co dan Fe, karena keduanya memiliki sifat katalitik dan stabilitas termal yang tinggi.

Selain pengaruh katalis yang digunakan, selektivitas produk juga dipengaruhi oleh kondisi reaksi. Pengaruh konsentrasi reaktan menghasilkan selektivitas produk yang berbeda-beda. Morales dkk. (2014) melaporkan

selektivitas H₂ dan CO meningkat signifikan pada kisaran 1,4–1,8 dan konstan antara 1,8–2,0 dan setelah itu mengalami penurunan. Diperoleh rasio maksimum CH₄/O₂ = 2. Rasio reaktan tersebut juga digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana oleh Dai dkk. (2008b).

1.2 Rumusan Masalah

Reaksi oksidasi parsial metana merupakan reaksi yang membutuhkan katalis yang memiliki sifat katalitik dan stabilitas struktur yang baik. Teraoka dkk. (1991) melaporkan bahwa oksida perovskit berbasis lantanum kobalt yakni LSCF memiliki sifat stabilitas sampai pada suhu 900 °C. Namun, perbedaan jumlah substituen Sr²⁺ pada sisi A dan Fe³⁺ pada sisi B dapat mempengaruhi karakteristik dari perovskit sehingga akan mempengaruhi pula hasil konversi dan selektivitas katalitiknya.

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi oksidasi parsial metana dengan katalis oksida perovskit La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (y = 0,7; 0,8 dan 0,9). Katalis oksida perovskit disintesis dengan metode *solid state*, sesuai yang dilakukan sebelumnya oleh Maulidah (2011). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Dai dkk. (2008b) dan Morales dkk. (2014), reaksi oksidasi parsial metana dilakukan pada suhu reaktor 600, 700 dan 900 °C dengan perbandingan mol reaktan CH₄/O₂ = 2.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas katalitik dan peran substituen Fe³⁺ dari katalis La_{0,7}Sr_{0,3}Co_yFe_{y-1}O_{3-δ} (y = 0,7; 0,8 dan 0,9) dalam reaksi oksidasi parsial metana.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam perkembangan penelitian oksida perovskit LSCF sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana.

BAB 2

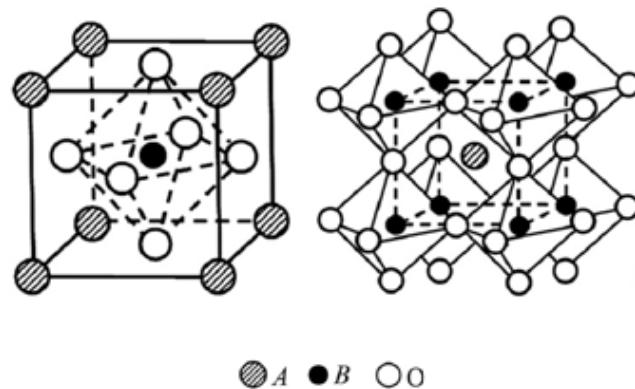
KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Oksida Perovskit

Perovskit merupakan kelompok padatan material anorganik yang memiliki rumus umum ABO_3 , dimana A adalah ion logam alkali, alkali tanah atau jarang tanah, serta B adalah ion logam transisi (Me, Co, Fe, Ni, Te) atau logam lain yang ukurannya lebih kecil daripada A (Rao dan Gopalakhrisnan, 1997). Pertama kali perovskit dikenalkan oleh Gustav Rose pada tahun 1839, berupa mineral alam kalsium titanium oksida ($CaTiO_3$) yang ditemukan di pegunungan Ural, sedangkan kata perovskit diambil dari seorang ahli mineral Rusia yang bernama Count Lev aleksevich von Perovski.

Sisi A dan B pada oksida perovskit berupa kation, sedangkan O sebagai anionnya. Dimana sisi A adalah kation berukuran lebih besar dan pada umumnya adalah logam alkali tanah atau tanah jarang. Ion-ion logam yang biasa digunakan untuk mengisi sisi A adalah Ca^{2+} , La^{3+} , Sr^{2+} , sedangkan untuk sisi B adalah kation dengan ukuran yang lebih kecil dan pada umumnya adalah ion-ion logam transisi yang mempunyai elektron pada orbital 3d, 4d dan 5d. Ion-ion tersebut adalah Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} . Total muatan ion sisi A dan B adalah +6, yang akan diseimbangi oleh muatan -6 yang dibawa oleh 3 ion oksigen (Tien-Thao dkk., 2007). Pada Kation A memiliki koordinasi 12, sedangkan kation B memiliki koordinasi 6 (Waterrud, 2005).

Kristal oksida perovskit (ABO_3) yang ideal berbentuk kubus. Secara umum struktur oksida perovskit ditunjukkan oleh Gambar 2.1. Struktur tersebut dapat digambarkan sebagai jaringan oktahedral BO_6 yang bersama-sama menempati sudut-sudut kubus dengan kation A sebagai kation besar yang mengisi pusat badan. Akan tetapi sering ditemukan penyimpangan pada struktur ideal perovskit, yaitu struktur terdistorsi menjadi rombohedral atau orthorombik. Hal ini disebabkan oleh efek substitusi pada kation A maupun kation B yang dipengaruhi oleh besar jari-jari kation A maupun B.



Gambar 2.1 Struktur oksida perovskit ideal (Kusaba dkk., 2006)

Ishihara (2006) menuliskan hubungan antara jari-jari ion dari kation A (R_A) dan kation B (R_B) serta O^{2-} (R_O) yang menentukan bentuk struktur dari oksida perovskit. Hubungan tersebut dirumuskan dalam Persamaan 2.1 dibawah ini:

$$2 (R_B + R_O) = \sqrt{2} (R_A + R_O) \quad (2.1)$$

Untuk mempertahankan struktur ideal oksida perovskit, maka digunakan faktor toleransi (t) yang dirumuskan oleh Goldschmidt. Menurut Yarbai dkk. (2012), struktur oksida perovskit yang ideal mempunyai nilai faktor toleransi (t) antara 0,8–1,0. Nilai faktor toleransi Goldschmidt dihitung melalui Persamaan 2.2:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (2.2)$$

Menurut Ismunandar (2006), bahwa struktur perovskit kubus yang stabil diperoleh apabila nilai t berada pada nilai rentang $0,75 < t < 1,0$ dan untuk struktur geometri ortorombik jika t pada rentang $0,75 < t < 0,9$. Salah satu contoh oksida perovskit yang mempunyai struktur kubus adalah $SrTiO_3$ yang memiliki faktor toleransi mendekati 1, sedangkan untuk bentuk struktur ortorombik dicontohkan oleh $MgSiO_3$.

2.2 Sifat Oksida Perovskit

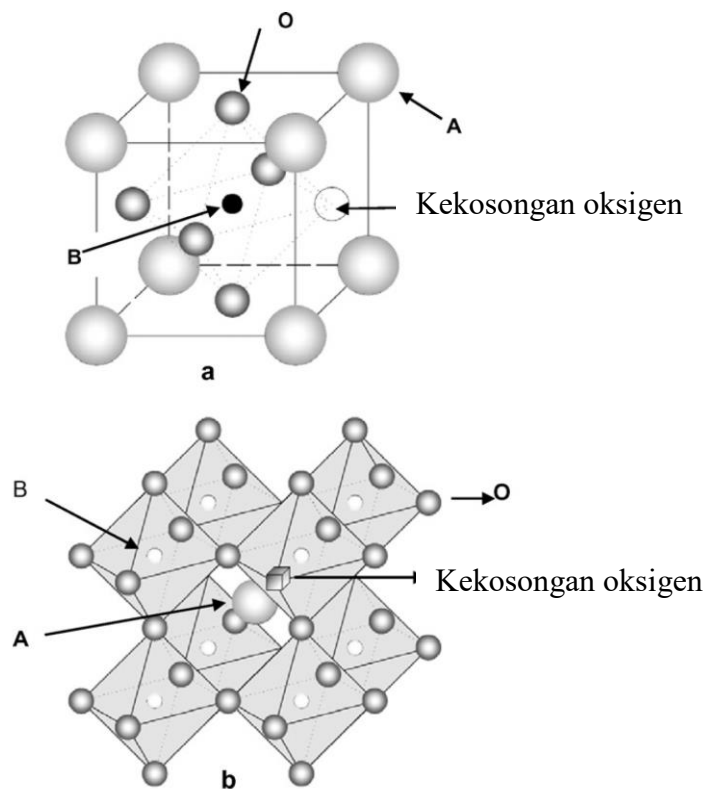
Oksida perovskit memiliki sifat dapat melepaskan oksigen kisinya tanpa mengalami perubahan struktur kristalnya. Pelepasan tersebut terjadi ketika perovskit mengalami reaksi reduksi-oksidasi. Pada saat reduksi, ion-ion logam kation sisi B akan menyeimbangkan muatan akibat pelepasan oksigen kisi, sebab ion-ion logam kation pada sisi B memiliki kemampuan berada pada keadaan oksidasi yang berbeda. Dan untuk kekosongan oksigen diisi kembali melalui reaksi reoksidasi sehingga penggunaan oksida perovskit untuk proses oksidasi bersifat reversibel. Kelebihan tersebut tidak dimiliki oleh material lain. Oleh sebab itu material oksida perovskit dapat digunakan sebagai material oksidator sekaligus reduktor (Maulidah, 2011).

Sifat lain yang dimiliki oksida perovskit adalah memiliki stabilitas termal yang tinggi dan sifat katalitik yang baik. Kelebihan tersebut sangat mendukung dalam pemanfaatan perovskit yang dilakukan oleh para peneliti yaitu sebagai katalis dalam reaksi gas pada suhu tinggi. Sebagai contoh, oksida perovskit diaplikasikan sebagai katalisator dalam reaksi oksidasi parsial metana untuk menghasilkan gas hidrogen (Teraoka dkk., 1991).

Kemampuan oksida perovskit dalam menghantarkan ion-ion oksigen dapat dimodifikasi dengan pengaturan komposisi ion-ion penyusun oksida perovskit. Melalui penelitian sebelumnya, kation pada sisi A dan B dapat disubstitusi dengan ion-ion logam yang memiliki sifat ukuran jari-jari yang hampir sama. Substitusi tersebut dapat dilakukan dengan muatan ion yang berbeda pada kation yang sama. Substitusi pada kation oksida perovskit dapat dilakukan secara total maupun parsial. Namun, untuk melakukan substitusi kation harus mengikuti persamaan faktor toleransi (t) (Ismunandar, 2006). Oleh karena itu, dengan variasi komposisi penyusun, maka dapat dihasilkan sifat perovskit sesuai yang diinginkan.

Substitusi pada ion-ion penyusun kation dapat menyebabkan suatu oksida perovskit mengalami kekosongan ion oksigen. Defek tersebut dapat terjadi jika adanya ketidakseimbangan jumlah muatan. Sebagai contoh yang telah dilaporkan oleh Zeng dkk. (2007), pada material BSCF 5582 terjadi kekosongan oksigen pada struktur karena disebabkan valensi muatan +2 dari Ba^{2+} dan Sr^{2+} yang

menyebabkan terjadi ketidakseimbangan jumlah muatan (Gambar 2.2). Selain itu, Ba^{2+} (1,61 Å) memiliki jari-jari ionik yang lebih besar daripada Sr^{2+} (1,44 Å). Hal tersebut mempengaruhi ikatan koordinasi dengan oksigen sehingga menyebabkan terjadi penurunan nilai koordinasi yaitu lebih kecil dari 12. Penurunan nilai koordinasi tersebut juga menyebabkan kekosongan ion oksigen. Adanya defek tersebut, perovskit dapat dimanfaatkan untuk beberapa aplikasi.



Gambar 2.2 Kekosongan oksigen pada struktur oksida perovskit ABO_3 (Zeng dkk., 2007)

2.3 Oksida Perovskit LSCF

Oksida perovskit LaCoO_3 merupakan tipe jenis oksida berbasis lantanum kobalt yang memiliki banyak kelebihan. Diantara kelebihanya adalah: memiliki konduktivitas dan sifat mobilitas oksigen yang tinggi serta elektrokatalitik (Morales dkk., 2014). Pemanfaatan perovskit oksida paling banyak diaplikasikan sebagai katalis untuk mengolah gas metana (Huang dkk., 2005), sedangkan aplikasi lain diantaranya: sel bahan bakar padatan oksida (*Solid Oxide Fuel Cell*), katalis

pembentukan gas hidrogen (Villoria dkk., 2011) dan pemisahan gas dalam bentuk membran (Balachandran dkk., 1995).

Struktur oksida LaCoO_3 ada dua, yaitu kubus dan rombohedral. Struktur terbentuk sesuai dengan komposisi penyusunnya. Modifikasi oksida perovskit telah banyak dilakukan untuk meningkatkan sifat dan karakteristik yang diinginkan. Salah satu contoh untuk meningkatkan konduktivitas pada perovskit LaCoO_3 , dilakukan substitusi kation A dengan logam lain yang mempunyai valensi lebih rendah dan kation B dengan logam-logam transisi (Teraoka dkk., 1991).

Oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) merupakan salah satu turunan dari oksida LaCoO_3 yang sudah banyak diteliti oleh banyak ilmuwan. Oksida LSCF memiliki sifat stabilitas termal dan sifat katalitik yang baik, sehingga paling banyak diaplikasikan untuk oksidasi senyawa hidrokarbon menjadi *syngas* (Rousseau dkk., 2009). Selain itu, perovskit LSCF juga banyak dimanfaatkan sebagai sel elektroda untuk sel bahan bakar padatan oksida karena memiliki sifat konduktivitas ionik dan elektrik yang besar (Tai dkk., 1995).

Substitusi kation pada sisi A dan B telah dilakukan untuk meningkatkan sifat katalitik dan stabilitas termal pada perovskit. Sifat katalitik perovskit yang mampu mengoksidasi-reduksi disebabkan oleh mobilitas ion-ion oksigen sebagai oksidator dalam reaksi katalis (Taheri dkk., 2009). Pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, kation La^{3+} disubstitusi oleh ion logam Sr^{2+} , sedangkan kation Co^{3+} disubstitusi oleh ion logam Fe^{3+} . Bentuk struktur oksida $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Co}_9\text{Fe}_1\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 8291) menurut yang telah dilaporkan Dai dkk. (2008b) adalah ortorombik (Pbnm 62). Struktur tersebut berbeda jika oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ terbentuk dari komposisi penyusun yang berbeda-beda.

Kammer (2006) telah melaporkan ion logam La^{3+} sebagai kation sisi A yaitu mempunyai konduktivitas ion tertinggi daripada unsur lantanida lainnya dan mampu meningkatkan stabilitas termal struktur perovskit (Taheri dkk., 2009). Penggunaan logam La juga dapat mengaktifkan oksigen permukaan dan membantu dalam adsorpsi CO pada permukaan katalis (Sun dkk., 2011). Pengaruh substitusi ion logam Sr^{2+} dapat menambah kekuatan penyerapan α yang dapat meningkatkan sifat mobilitas oksigen (Teraoka dkk., 1988). Penambahan ion logam Sr^{2+} dapat pula meningkatkan fluks permeasi oksigen, sebab logam ion Sr^{2+} mampu

menurunkan penyebaran logam transisi dan mampu meningkatkan kestabilan struktur (Taheri dkk., 2009). Logam Sr^{2+} dipilih karena mempunyai jari-jari yang mendekati jari-jari logam La^{3+} , yaitu sebesar 1,52 dan 1,36 Å. Perbedaan jari-jari yang tipis dapat meningkatkan kestabilan struktur oksida perovskit. Seiring dengan meningkatnya jumlah ion Sr^{2+} yang ditambahkan, maka nilai konduktivitas ionik juga meningkat. Namun, jumlah ion Sr^{2+} yang ditambahkan tidak boleh melebihi 40% (Tai dkk., 1995). Rousseau dkk. (2009) melaporkan bahwa oksida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ untuk reaksi diperbolehkan substitusi ion logam Sr^{2+} maksimum 30% karena dapat menyebabkan terbentuknya senyawa SrCO_3 . Kelebihan Sr ini ternyata juga menurunkan luas permukaan (BET) perovskit (Wei dkk, 2008). Selain itu, LSCF dengan banyak substituen Sr menjadi tidak stabil ketika dioperasikan pada tekanan parsial oksigen rendah dan pada lingkungan bersuhu tinggi (Park dkk., 2008).

Pemilihan logam Co sebagai penyusun sisi B pada oksida perovskit berpengaruh terhadap sifat katalitik oksida perovskit dan sifat oksidasinya. Zhang dkk. (1989) melaporkan dalam penelitiannya bahwa substitusi logam Fe^{3+} terhadap Co^{3+} mampu meningkatkan desorpsi oksigen. Substitusi parsial ion logam Fe^{3+} terhadap kation sisi B tidak mempengaruhi sifat adsorpsi oksigen, namun mampu meningkatkan kemampuan desorpsi oksigen yang terjadi pada suhu rendah (Rousseau dkk., 2009). Selain itu substitusi ion logam Fe^{3+} menyebabkan berkurangnya oksigen nonstoikiometri (δ) (Taheri dkk., 2009). Substitusi parsial Fe^{3+} sangat mempengaruhi sifat konduktivitas ionik yang secara langsung juga mempengaruhi sifat katalitik dari oksida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Selain itu, semakin besar substitusi Fe^{3+} menyebabkan stabilitas perovskit meningkat, hal ini dibuktikan dengan penelitian Wei dkk. (2008) bahwa reduksi perovskit LaSrCoO_3 terjadi pada suhu 460 °C dan 595 °C, namun setelah disubstitusi dengan Fe^{3+} suhu reduksi meningkat menjadi 484 °C dan 736 °C.

2.4 Sintesis Oksida Perovskit LSCF

Beberapa metode sintesis oksida perovskit telah dilakukan untuk mendapatkan sifat dan karakteristik yang sesuai diinginkan. Metode sintesis oksida

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ yang sudah dilakukan, antara lain: metode sol-gel (Dai dkk., 2008b), kopresipitasi (Mundscau dkk., 2008) dan metode *solid state* (Lee dkk., 2003). Ketiga metode tersebut memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing.

Metode sol-gel dan kopresipitasi memiliki kelebihan produk lebih homogen dan membutuhkan suhu sintesis yang tidak terlalu tinggi, namun kekurangannya adalah produk yang dihasilkan lebih sedikit dan masih terbentuk fasa-fasa lain (bukan perovskit). Berbeda dengan metode *solid state* yang dapat menghasilkan produk melimpah, kristalinitas yang tinggi dan proses sintesis yang lebih sederhana, namun membutuhkan suhu reaksi yang sangat tinggi dan reaktan yang harus benar-benar murni (West, 1984). Oleh karena itu, metode sintesis *solid state* lebih dipilih untuk sintesis oksida perovskit.

Metode *solid state* merupakan proses pencampuran bahan padatan yang berbentuk serbuk tanpa larutan. Pada umumnya bahan serbuk tersebut berupa oksida, nitrat atau karbonat (Ishihara, 2006). Sebelumnya, harus dilakukan perlakuan destruksi pada bahan-bahan untuk mendapatkan perhitungan stoikiometri yang akurat. Terdapat dua tahapan reaksi dalam metode ini, yaitu pembentukan inti (nukleasi) dan pertumbuhan inti. Laju pembentukan inti dipengaruhi oleh struktur dari reaktan dan produk. Apabila struktur reaktan dan produk sama, maka diperoleh laju pertumbuhan inti yang cepat karena tidak perlu mengalami reorganisasi struktur, sedangkan tahap pertumbuhan terjadi difusi ion-ion pada daerah antarmuka reaktan-produk (West, 1984).

Penggunaan suhu kalsinasi dan sintering sangat berpengaruh terhadap hasil pembentukan produk. Hal ini dikarenakan produk dari metode *solid state* menghasilkan homogenitas yang rendah, sehingga diperlukan suhu kalsinasi yang tinggi. Pengaruh suhu sintering oksida perovskit LSCF telah dipelajari oleh Maulidah (2010). Berdasarkan difraktogram sinar-X, pada suhu kalsinasi 900 °C masih terdapat puncak-puncak selain oksida perovskit. Namun pada suhu kalsinasi 1000 °C dan 1100 °C sudah tidak ada puncak-puncak selain oksida perovskit. Semakin tinggi suhu kalsinasi, maka intensitas puncak perovskit yang menurun. Hal ini dipengaruhi oleh jumlah substituen dari kation A dan B, yaitu ion logam Sr^{2+} dan Fe^{3+} .

2.5 Reaksi Oksidasi Parsial Metana (OPM)

Metana (CH_4) merupakan salah satu komponen paling utama dari gas alam (*Natural Gas*) yang diperkirakan akan hidup lebih lama dari minyak (sekitar 60 tahun) (Cornot-Gandolphe, 1995). Gas alam ini banyak ditemukan di lokasi seluruh dunia dan juga sebagai produk dari proses-proses petrokimia. Adanya jumlah gas metana yang melimpah, mendorong para peneliti untuk memanfaatkan gas metana sebagai sumber energi. Mengingat kondisi pada saat ini kebutuhan energi sangat besar, sehingga diperlukan alternatif sebagai sumber energi. Metana adalah gas alam yang sangat berpotensi sebagai salah satu sumber energi baru (York dkk., 2003).

Beberapa fakta tentang gas metana, yaitu: berdasarkan isu global selain gas karbon dioksida, emisi gas metana juga merupakan gas yang menyebabkan pemanasan global. Hal ini dikarenakan sifat dari metana yang sulit diuraikan. Fasa dari metana adalah gas yang tidak dapat dicairkan seperti gas lainnya. Oleh karena itu gas metana tidak bisa konversi secara langsung untuk dapat menghasilkan produk kimia dan cairan bahan bakar yang lebih bernilai. Selain itu, metana mempunyai ikatan C-H yang sangat kuat diantara gas hidrokarbon lainnya, sehingga diperlukan metode yang efektif dan efisien dalam konversi gas metana (Al-Sayari, 2013).

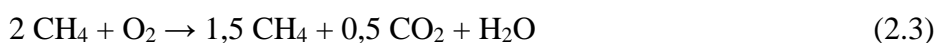
Pada saat ini metode yang paling efektif dan memiliki nilai ekonomi yang rendah untuk konversi metana adalah melalui metode sintesis gas. Beberapa metode konversi gas metana dilakukan sesuai dengan tujuan dari aplikasi industri. Seperti terlihat pada Tabel 2.1., beberapa metode sintesis gas antara lain: *steam reforming*, *dry reforming* dan oksidasi parsial (*partial oxidation*) (York dkk., 2003). Dari ketiga metode tersebut, metode *steam reforming* dan *dry reforming* merupakan reaksi endotermal, artinya dalam reaksi kedua metode tersebut membutuhkan suhu yang sangat tinggi sehingga dapat mengurangi persediaan energi. Oleh karena itu untuk konversi metana, metode yang paling sesuai adalah oksidasi parsial yang menggunakan energi yang lebih efisien sehingga dapat mengurangi dampak lingkungan (Balachandran dkk., 1995; Lago dkk., 1997; Zhu dkk., 2004; Tien-Thao dkk., 2007; Yoon dkk., 2014; Dedov dkk., 2015).

Tabel 2.1 Perbandingan produksi sintesis gas dari beberapa metode/jalur

Metode	Reaksi	ΔH_R° (kJ/mol)	Aplikasi dalam Industri	Kelebihan	Kekurangan
<i>Steam reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+ 206	Produksi gas H_2 dan sintesis gas	<ul style="list-style-type: none"> Memiliki karbon deposisi yang rendah Proses dengan tekanan rendah (stabilitas tinggi) Produk mudah terpisahkan dari reaktan 	<ul style="list-style-type: none"> Reaksi endotermal Rasio produk CO/H_2 yang tinggi (~ 3)
<i>Dry reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+ 274	Sintesis gas atau produksi gas H_2	<ul style="list-style-type: none"> Menggunakan 2 gas <i>greenhouse</i> sehingga dapat mengurangi efek rumah kaca 	<ul style="list-style-type: none"> Karbon mudah terdeposisi Membutuhkan energi yang besar
Oksidasi parsial	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	- 36	Sintesis gas atau produksi gas H_2	<ul style="list-style-type: none"> Reaksi eksotermal Hasil produk H_2 dan CH_4 yang tinggi 	<ul style="list-style-type: none"> Terjadi <i>hot-spot</i> pada reaktor katalis <i>bed</i>

Metode OPM telah banyak digunakan dan diteliti oleh banyak orang, terutama dalam konversi CH₄ menjadi *syngas*. Produk *syngas* (Campuran CO dan O₂) selanjutnya digunakan untuk produksi metanol melalui reaksi Fischer-Tropsch (F-T). Proses konversi CH₄ melalui reaksi F-T ternyata membutuhkan oksigen yang cukup dan reaksi pada suhu yang tinggi serta tekanan yang besar agar dapat menghasilkan produk yang diinginkan (Dai dkk., 2008a).

Secara termodinamika reaksi OPM mengalami dua langkah. Langkah pertama yaitu pembakaran CH₄ oleh oksigen yang menghasilkan CO₂ dan H₂O. Kemudian langkah kedua, sisa CH₄ bereaksi dengan CO₂ dan H₂O yang menghasilkan CO dan H₂. Dalam perhitungan secara termodinamika, penggunaan suhu yang tinggi dapat menghasilkan konversi CH₄ dan selektivitas CO maupun O₂ yang tinggi pula. Selain itu, faktor tekanan dalam reaktor akan mempengaruhi hasil produk (York dkk., 2003). Secara menyeluruh, mekanisme reaksi OPM mengikuti persamaan reaksi berikut:



(York dkk., 2003)

Selain terbentuk produk gas CO, CO₂ dan H₂, produk lain yang mungkin terbentuk adalah karbon yang terdeposisi pada reaktor ataupun diatas permukaan katalis. Hal ini dikarenakan karbon tidak bereaksi dengan gas yang lainnya. Terdapat dua rute pembentukan deposisi karbon, yaitu melalui dekomposisi CH₄ dan reaksi Boudouard. Persamaan reaksi 2.7 merupakan reaksi dekomposisi CH₄ dan Persamaan reaksi 2.8 merupakan reaksi Boudouard. Pada reaksi OPM keduanya dapat terjadi, namun pada umumnya deposisi karbon terbentuk melalui dekomposisi CH₄.



(York dkk., 2003)

Liander (1929) adalah orang pertama yang mempublikasi jurnal mengenai reaksi oksidasi parsial metana untuk sintesis gas. Kemudian diikuti Padovani dan Franchetti (1933) dan Prette dkk. (1946). Mereka melaporkan bahwa diperoleh *yield* yang tinggi hanya pada suhu 850 °C. Hal tersebut mendorong para peneliti selanjutnya yaitu Green pada tahun 1980an menemukan katalis untuk meningkatkan reaksi oksidasi parsial metana. Katalis yang digunakan adalah lantanum oksida dengan pendukung Ru. Katalis tersebut mampu meningkatkan aktivitas katalitik pada oksidasi parsial metana.

2.6 LSCF Sebagai Katalis Reaksi Oksidasi Parsial Metana

Katalis merupakan substansi yang dapat mengubah kinetik suatu reaksi tetapi tidak mengubah termodinamika reaksi. Selain itu, katalis dapat mengubah laju reaksi (van Leeuwen, 2004). Sifat dari katalis ini yang dimanfaatkan oleh peneliti untuk meningkatkan hasil produk dari *syngas*, termasuk reaksi oksidasi parsial metana. Tujuannya didapatkan selektivitas dan *yield* yang tinggi dari reaksi oksidasi parsial

Setelah perkembangan hampir 100 tahun, penelitian tentang katalis untuk oksidasi parsial metana dibagi menjadi 3 jenis. Ketiga katalis tersebut adalah: katalis nikel berpendukung, kobalt atau besi, katalis logam mulia berpendukung dan katalis berbasis logam transisi. Tiga jenis katalis tersebut mempunyai kelebihan dan kekurangan masing-masing.

Katalis berbasis logam nikel tidak diragukan lagi sebagai katalis yang paling banyak digunakan dalam reaksi. Kelebihan nikel adalah memiliki sifat aktivitas katalitik yang baik sehingga dapat menghasilkan selektivitas yang tinggi. Contoh salah satu katalis berbasis nikel yang untuk reaksi oksidasi parsial metana adalah Ni/MgO (Hu dan Ruckenstein, 2002). Nikel merupakan logam yang bernilai mahal,

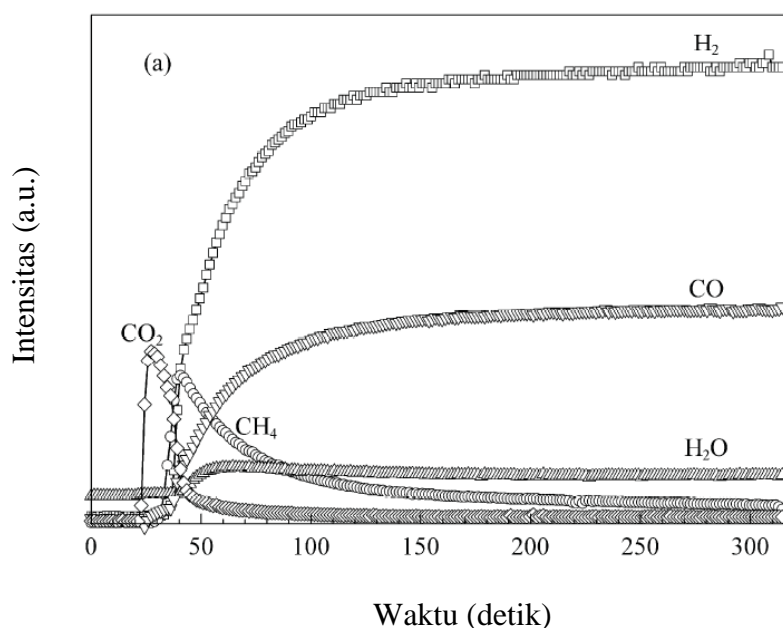
sehingga perlu dipertimbangkan sebagai katalis yang bernilai ekonomis. Seperti nikel, logam mulia dan logam transisi juga diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana. Katalis berbasis Co dan Fe mempunyai kemampuan yang rendah untuk reaksi oksidasi parsial metana, karena CoO dan Fe_2O_3 akan mengoksidasi CH_4 dengan sempurna (Choudhary dkk., 1998). Dari beberapa peneliti setuju bahwa Ni dan Co merupakan logam yang stabil dibandingkan Fe yang bersifat mudah terdestruksi pada suhu tinggi, sedangkan untuk katalis logam mulia seperti Pd, Rh, Ru, dan Pt, sudah dipelajari untuk reaksi oksidasi parsial metana. Aktivitas katalitik logam mulia lebih tinggi daripada logam Ni maupun Co. Sebagai contoh, Horn dkk. (2006) melaporkan bahwa katalis $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dapat menghasilkan selektivitas H_2 sebesar 60-90% dan CO sebesar 84-96% pada suhu 700 °C. Bagaimanapun katalis berbasis logam mulia dan transisi ini harganya sangat mahal, sehingga diperlukan katalis yang baik namun ekonomis dan stabil.

Lago dkk. (1997) melaporkan bahwa material perovskit LaCoO_3 mempunyai kestabilan yang tinggi untuk digunakan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana. Jenis perovskit ini sulit tereduksi dan sangat mudah kembali dalam keadaan teroksidasi. Seperti sebelumnya yang sudah dijelaskan bahwa kestabilan perovskit dipengaruhi oleh susunan komposisi logam. Penelitian lain tentang katalis perovskit juga dilakukan oleh Ao dkk. (2016), bahwa perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3-\delta}$ mampu meningkatkan selektivitas CO, H_2 dan CH_4 .

Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) mempunyai kemampuan yang besar untuk dijadikan sebagai katalis oksidasi parsial metana. Kelebihan sifat mobilitas oksigen dan kestabilan yang tinggi oksida perovskit LSCF mampu meningkatkan selektivitas produk *syngas*. Dai dkk. (2008b) telah mempelajari tentang perbandingan perovskit LaFeO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF 8210) dan $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (LSCF 8291) sebagai material pembawa oksigen dalam reaksi oksidasi parsial metana. Pada suhu 900 °C, perovskit LSCF 8291 mampu mengkonversi CH_4 sebesar 85% dengan selektivitas CO sebesar 93,1%. Hasil tersebut lebih besar dibandingkan dengan perovskit LaFeO_3 dan LSF 8210. Kestabilan perovskit juga ditunjukkan dengan 16 kali pengulangan reaksi. Hasilnya pada perovskit LSCF 8291 mengalami penurunan selektivitas secara drastis. Hal ini

juga didukung oleh difraktogram LSCF 8291 terbentuk prekursor-prekursor dari dekomposisi perovskit seperti Fe, Fe₂O₃, SrO, CoO₃ dan CoO.

Dai dkk. (2008c) juga melakukan studi tentang LSCF 8291 sebagai gas pembawa dalam oksidasi metana. Reaksi dilakukan pada suhu 900 °C dengan laju alir 23 mL.menit⁻¹ selama 30 menit. Seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.3, reaksi terjadi sangat cepat dan menghasilkan CO₂, tetapi di awal reaksi CO dan H₂ masih belum terbentuk. Ketika CO₂ mulai menurun, konsentrasi CH₄ juga menurun namun konsentrasi H₂ dan CO mulai naik drastis pada detik ke 125 dan kemudian konstan. Dari perubahan kurva CO, tercatat bahwa kapasitas oksigen untuk pembentukan CO meningkat secara bertahap. LSCF mengalami reduksi, sehingga dihasilkan kekosongan oksigen karena hilangnya kisi oksigen dan terjadi oksidasi ion B secara bersamaan (Ramos dan Atkinson, 2004). Hal tersebut menyebabkan perovskit mengalami penurunan resistensi difusi dan peningkatan mobilitas oksigen dari *bulk* ke permukaan. Rata-rata CH₄ yang terkonversi adalah 85% dan selektivitas CO adalah 93,1%. Dari hasil di atas, terlihat bahwa spesies oksigen dalam oksida LSCF 8291 adalah pembawa oksigen yang selektif dapat mengoksidasi CH₄ untuk menghasilkan *syngas*.



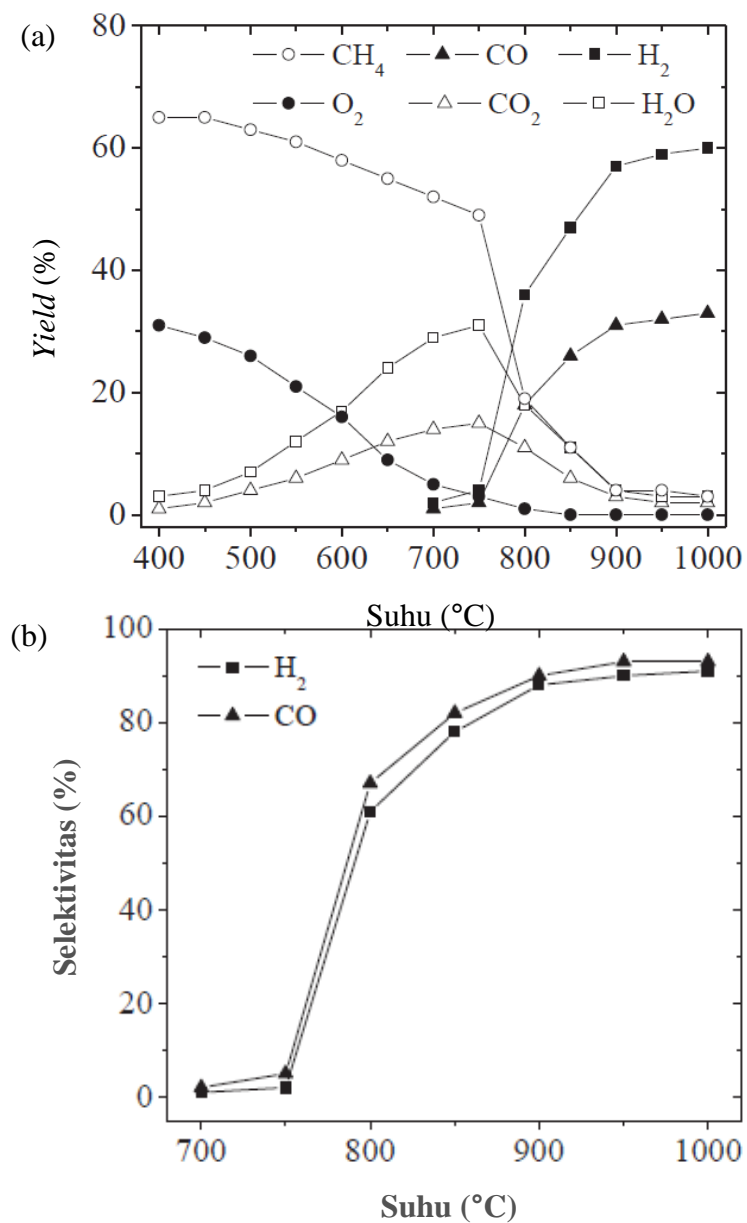
Gambar 2.3 Kurva hasil reaksi oksidasi parsial metana pada suhu 900 °C dalam 11% CH₄/Ar (Dai dkk., 2008c)

Selain dari jenis katalis yang digunakan, oksidasi parsial metana juga dipengaruhi oleh faktor-faktor lain. Karena faktor-faktor tersebut yang akan mempengaruhi hasil konversi, selektivitas dan *yield*. Faktor-faktor tersebut adalah faktor suhu reaksi, rasio konsentrasi reaktan, tekanan dan laju alir reaktan (Lago dkk., 1997; York dkk., 2003; Zeng dkk., 2007; Morales dkk., 2014).

2.6.1 Pengaruh Suhu Reaksi

Pengaruh suhu reaksi oksidasi metana pada perovskit dilaporkan oleh Morales dkk. (2014), Chao dkk. (2000) dan Dong dkk. (2001). Ketiga peneliti tersebut melaporkan dan sepakat bahwa suhu berbanding lurus dengan hasil konversi CH₄, namun tetap reaksi mempunyai suhu optimum untuk menghasilkan produk yang maksimum. York dkk. (2003) menambahkan bahwa reaksi tidak terjadi pada suhu yang rendah (<177 °C). Pada suhu antara 227 °C dan 847 °C, sesuai dengan termodinamika peningkatan suhu akan meningkatkan selektivitas produk CO dan H₂ serta konversi CH₄ juga akan meningkat.

Morales dkk. (2014) melaporkan pengaruh suhu pada reaksi oksidasi parsial metana seperti pada Gambar 2.4, oksida perovskit yang digunakan adalah La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}. Dapat diamati *yield* pembakaran CH₄ yaitu CO₂ dan H₂O muncul pada suhu 400–750 °C (Gambar 2.4a). Pada suhu di bawah 750 °C, selektivitas CO dan H₂ mulai meningkat sebanding dengan peningkatan suhu (Gambar 2.4b). Dan pada suhu 900 °C konversi CH₄ telah mencapai 90%. Hasil ini sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Zhu dan Deevi (2004), yaitu dengan LaCoO₃ sebagai prekursor katalis, CH₄/O₂/He = 2/1/14 pada suhu 950 °C.



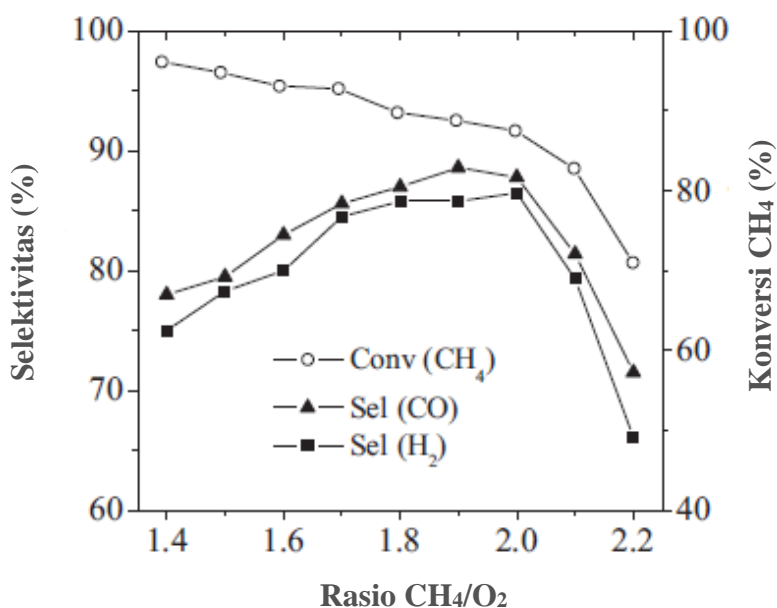
Gambar 2.4 Pengaruh suhu reaksi oksidasi parsial metana LSC 50 mg dengan $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:4$ (a) *yield* dan (b) selektivitas CO dan H₂

2.6.2 Pengaruh Rasio Konsentrasi Reaktan

Pengaruh perbandingan konsentrasi reaktan pada reaksi oksidasi parsial metana ditunjukkan pada Gambar 2.5. Variasi rasio CH_4/O_2 yang dilakukan oleh Morales dkk. (2014) mulai dari 1,4–2,2 pada suhu 900 °C. Konversi CH₄ tiba-tiba menurun pada konsentrasi reaktan CH_4/O_2 lebih besar dari 2. Berbanding terbalik

dengan selektivitas CO dan H₂ yang semakin meningkat pada *range* 1,4–1,8 dan hampir konstan pada nilai antara 1,8 dan 2,0. Pada CH₄/O₂ yang di atas 2, selektivitas keduanya sangat menurun. Hal ini terjadi, kemungkinan adanya karbon yang terdeposisi pada permukaan perovskit.

Hasil yang sama juga dilaporkan oleh York dkk. (2003), pada reaksi oksidasi parsial metana menggunakan katalis Ln₂Ru₂O₇. Selektivitas produk dan konversi CH₄ paling optimum diperoleh pada rasio reaktan CH₄/O₂ = 2. Jika rasio reaktan semakin meningkat, maka diperoleh konversi CH₄ yang semakin menurun. Namun selektivitas produk *syngas* semakin meningkat. Dapat diambil kesimpulan bahwa meskipun dengan penggunaan jenis katalis yang berbeda, hasil selektivitas produk *syngas* meningkat seiring dengan peningkatan rasio reaktan CH₄/O₂ yang tidak lebih dari 2 (Chao dkk., 2000; Dai dkk., 2008b; Morales dkk., 2014).



Gambar 2.5 Konversi CH₄ dan selektivitas CO dan H₂ dari perovskit LSC 50 mg sebagai fungsi rasio CH₄/O₂ pada suhu 900 °C

2.7 Tinjauan Instrumen

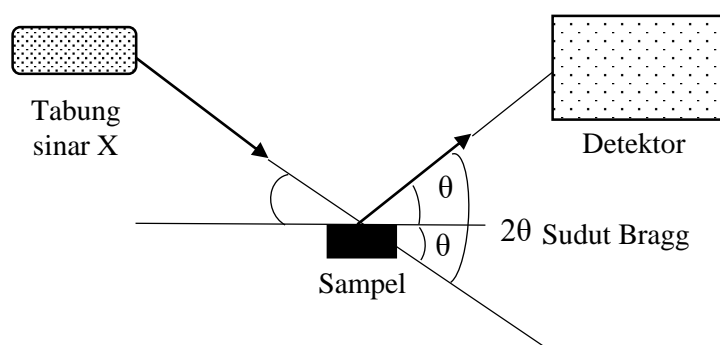
Katalis oksida perovskit hasil sintesis pada penelitian ini akan dikarakterisasi struktur kristalnya dengan alat difraksi sinar-X (XRD), sedangkan

untuk penentuan hasil reaksi untuk uji katalisis dilakukan dengan instrumen kromatografi gas (GC).

2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi Sinar-X (XRD) merupakan metode analisis pada material padatan dengan prinsip difraksi gelombang sinar-X yang mengalami pantulan setelah bertumbukan dengan atom kristal sehingga menghasilkan pola difraksi. Berdasarkan analisis pola difraksi diperoleh informasi mengenai struktur kristal, fasa dan kristalinitas padatan.

Prinsip dari alat XRD adalah hamburan sinar-X yang dihasilkan dari suatu kristal tertentu memiliki panjang gelombang tertentu. Bentuk dari difraksi sinar-X tergantung dari struktur kristal. Menurut Hukum Bragg, jarak antar bidang atom dapat dihitung dengan data difraksi yang dihasilkan pada besar sudut-sudut tertentu (Skoog dkk., 2004).



Gambar 2.6 Skema difraksi sinar-X sesuai Hukum Bragg (berdasarkan West, 2014).

Pendekatan umum untuk proses difraksi sinar-X menggunakan Hukum Bragg's. Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Setiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu

tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Pendekatan hukum Bragg's tersaji pada Gambar 2.6, dengan persamaan Bragg's (Persamaan 2.9).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.9)$$

dengan :

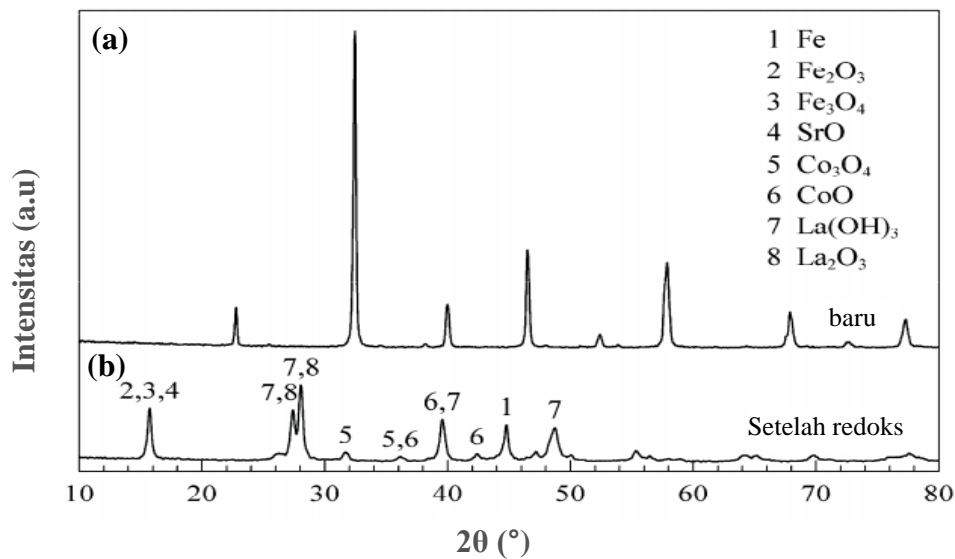
d = jarak antar bidang kisi kristal (cm),

λ = panjang gelombang radiasi (nm),

θ = sudut datang ($^{\circ}$)

Pada Persamaan 2.9, nilai 2θ ditentukan oleh nilai d sehingga nilai dari panjang gelombang dan sudut yang terukur dapat diketahui. Untuk intensitas puncak tergantung pada jumlah atom yang memantul pada setiap bidang kristal. Selain itu bentuk puncak mewakili ukuran kristal, dimana semakin lebar bentuk puncak menunjukkan kristal lebih amorf daripada bentuk puncak yang lebih tajam.

Salah satu contoh analisis hasil XRD adalah kristal oksida perovskit LSCF 8291 oleh Dai dkk. (2008a) yang disajikan pada Gambar 2.7. Analisis dilakukan dengan sudut panjang $5-100^{\circ}$. Pada difaktogram sebelum reaksi oksidasi metana (Gambar 2.7a), puncak khas oksida LSCF muncul pada $2\theta = 23, 32, 33, 47, 53, 58$ dan 59° , sedangkan setelah reaksi redoks berulang kali pada suhu 900°C fasa perovskit hilang (Gambar 2.7b). Hal ini dibuktikan dengan puncak khas LSCF yang hilang dan digantikan oleh puncak khas dari oksida La_2O_3 , SrO , CoO , Co_3O_4 , Fe , Fe_2O_3 dan Fe_3O_4 .



Gambar 2.7 Pola difraksi oksida perovskit LSCF 8291 (a) sebelum (b) setelah reaksi oksidasi metana pada suhu 900 °C (Dai dkk., 2008a)

2.7.2 *Thermal Gravimetric Analysis-Differential Thermal Gravimetric (TGA-DTG)*

Termogravimetri merupakan tehnik untuk mengukur perubahan berat suatu senyawa sebagai fungsi suhu ataupun waktu. Kurva yang dihasilkan TGA berupa dekomposisi secara bertahap dalam satuan % berat. Perubahan berat dapat berupa pengurangan maupun penambahan berat sampel. Sedangkan DTG merupakan data TGA yang didiferensialkan. Analisis TGA dapat digunakan untuk menentukan kemurnian sampel, perilaku dekomposisi, degradasi *thermal*, reaksi kimia yang melibatkan perubahan berat materi akibat absorpsi, desorpsi dan kinetika kimia (Prasetyoko dkk., 2016).

2.7.3 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Analisis dengan instrumen SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui apakah terbentuk dekomposisi karbon pada permukaan pada katalis hasil reaksi OPM. Analisis pengujian SEM-EDX dilakukan dengan cara sampel diletakkan dalam holder secara menyebar yang telah ditemplei *copper tape*, kemudian dilanjutkan

dengan mem-*blower* untuk menghilangkan debu. Kemudian dilakukan pelapisan dengan campuran emas dan palladium, diamati morfologinya dengan pemotretan oleh instrumen *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) (Prasetyoko dkk., 2016).

2.7.4 Kromatografi Gas

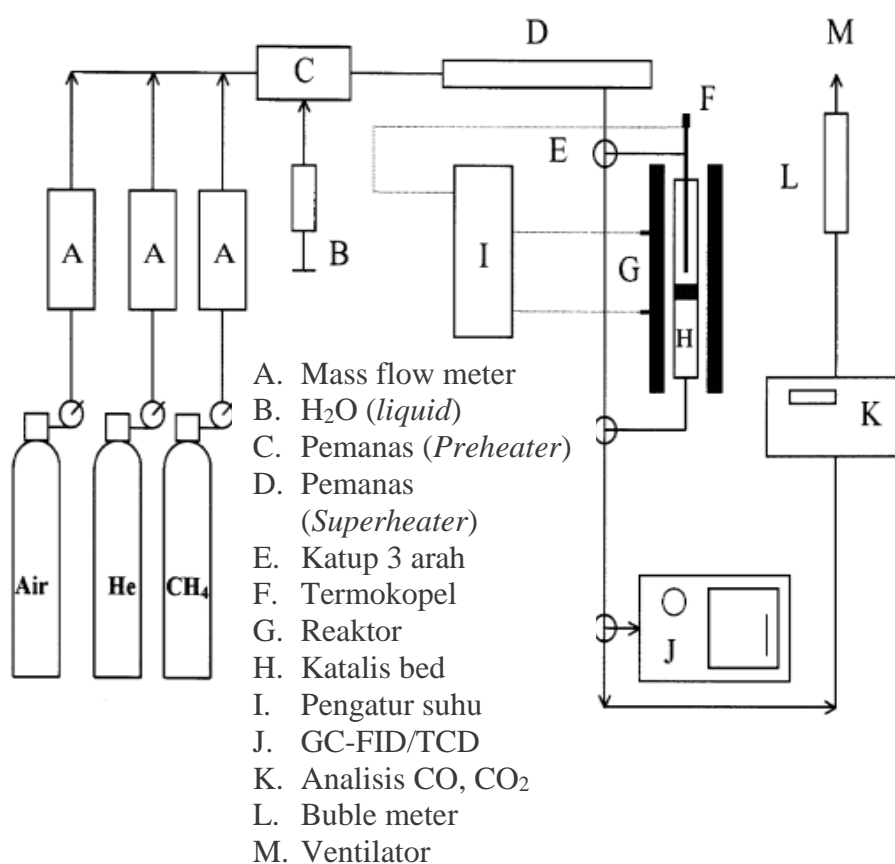
The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) mendefinisikan istilah kromatografi sebagai metode pemisahan fisik, dimana komponen yang dipisahkan didistribusikan diantara dua fasa. Dua fasa tersebut adalah fasa diam (*stationer*) dan fasa gerak (*mobile*). Sampel yang digunakan dapat berupa gas atau cairan. Berbagai proses kromatografi diberi nama sesuai dengan keadaan fisik dari fasa geraknya. Dalam kromatografi gas fasa geraknya berupa gas, sedangkan dalam kromatografi cair fasa geraknya berupa cairan. Jika fasa diam berupa padatan, maka tehnik kromatografi gas disebut kromatografi gas-padat (GSC) dan jika itu adalah cairan, maka disebut kromatografi gas-cair (GLC) (Ettre, 1993).

Pada kromatografi gas, sampel diinjekkan/disuntikkan akan menguap dan dibawa melewati kolom kapiler oleh fasa pembawa (fasa gerak). Kemudian komponen sampel terpisah berdasarkan kemampuan komponen sampel mendistribusikan dirinya antara fasa gerak dan fasa diam. Fasa gerak yang umum dipakai adalah gas He, N₂ dan Ar yang bersifat inert. Selain itu, gas pembawa harus bebas dari hidrokarbon, uap air dan oksigen, karena dapat menyebabkan berkurangnya sensitivitas detektor. Komponen yang terpisah keluar dari kolom, kemudian ditangkap oleh detektor dan direkam oleh komputer. Hasil data dari kromatografi gas disebut dengan kromatogram (Christian, 2003).

Detektor yang umum dipakai adalah *thermal conductivity detector* (TCD), *flame ionization detector* (FID), *electron capture detector* (ECD) dan *mass spectrometers* (MS). Masing-masing detektor mempunyai kelebihan dan kekurangan yang berbeda-beda. Detektor FID merupakan detektor yang mempunyai sensitivitas paling tinggi dan hasil yang terbaik. Namun, detektor TCD yang merupakan detektor paling populer. Masing-masing detektor mempunyai gas

pembawa yang berbeda, sebagai contoh pada detektor TCD gas pembawanya adalah helium, detektor FID berupa gas helium atau nitrogen, sedangkan detektor ECD berupa nitrogen kering atau argon. Semua gas pembawa mempunyai kemurnian yang sangat tinggi (99,9999%) (McNair dan Miller, 1998).

Analisis kromatografi gas sangat dimanfaatkan bagi peneliti untuk mengetahui komponen-komponen dalam sebuah sampel. Begitu juga digunakan untuk mengamati hasil dari reaksi oksidasi parsial metana menggunakan katalis jenis oksida perovskit.



Gambar 2.8 Skema reaktor pengujian reaksi oksidasi parsial metana (OPM) (Wang dkk., 2004)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian ini akan dilakukan dalam dua tahapan, yaitu sintesis oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 melalui metode *solid state* dan reaksi oksida parsial metana. Padatan hasil sintesis kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X dan hasil reaksi oksidasi parsial metana kemudian dianalisis dengan instrumen kromatografi gas.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan untuk proses sintesis oksida perovskit beserta karakterisasinya, serta peralatan uji aktivitas katalitik.

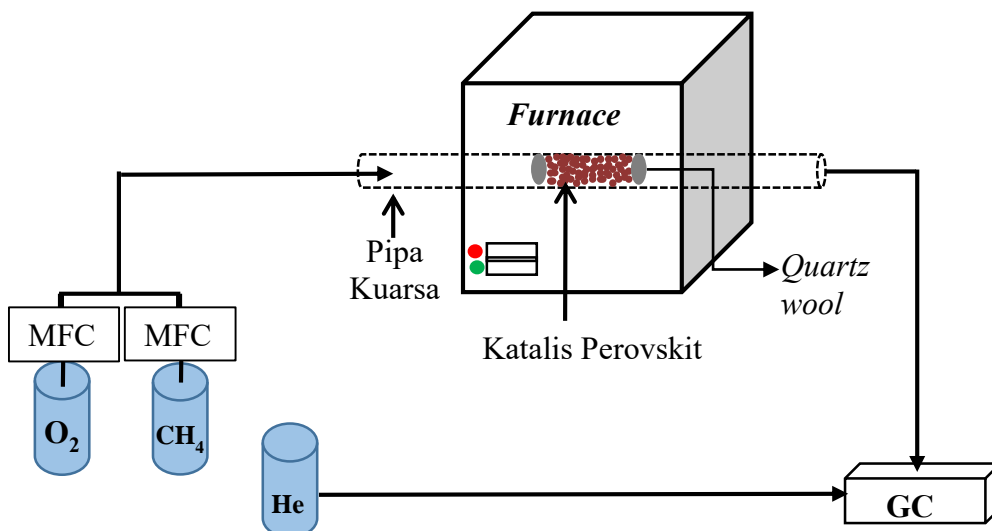
Peralatan untuk sintesis oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 terdiri dari spatula, mortar dan pastel porselen, krusibel porselen, neraca analitis, oven, *furnace*, *tubular furnace*, MFC (*Mass-Flow Controller*), ayakan Mesh no. 18 dan 35, alat *sieve and shaker*, *hydraulic press* dan cetakan *pellet* berdiameter 13 mm. Pengujian fasa kristal dan kristalinitas oksida perovskit LSCF dilakukan dengan X-Ray Diffraction (XRD).

Pengujian aktivitas katalitik dilakukan pada reaktor uji dengan prinsip kerja reaktor seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1. Produk gas yang dihasilkan ditampung dalam *gas bag* kemudian dianalisis dengan kromatografi gas (GC Buck Scientific Model 910) yang dilengkapi dengan *thermal coupled detector* (TCD) dan kolom *molecular sieve-13A* dan *Hayesep-D*.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: lantanum (III) oksida (La_2O_3) *p.a* 99,5% (Merck), stronsium nitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ *p.a* 99,0%

(Merck), kobalt oksida (Co_3O_4) *p.a* 99.5% (Aldrich), besi (III) oksida (Fe_2O_3) *p.a* 97% (Merck), *quartz wool*, CH_4 5%, 10% dan O_2 5% dalam N_2 .



Gambar 3.1 Rangkaian reaktor pengujian reaksi oksidasi parsial metana

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Destruksi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO

Kalsinasi dilakukan dengan *tubular furnace* pada atmosfer udara. Padatan stronsium nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) dikalsinasi selama 1 jam pada suhu berdasarkan hasil termogram TGA. *Outlet* pada *tubular furnace* dihubungkan dengan *beaker glass* yang berisi larutan basa. Hasil positif dari destruksi dibuktikan dengan uji pH larutan basa menjadi larutan asam, karena hal tersebut bisa mengindikasikan bahwa gas NO_x sudah terlepas dan senyawa $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ telah terdekomposisi menjadi stronsium oksida (SrO).

3.2.2 Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit LSCF

Sintesis oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7337 pada penelitian ini dilakukan dengan metode *solid state*. Masing masing komposisi disintesis sebanyak 30 gram. Semua serbuk prekursor dikeringkan dalam oven pada suhu $105\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam, selanjutnya didinginkan dalam desikator dan ditimbang

dengan neraca analitis. Serbuk La_2O_3 , SrO , Co_3O_4 dan Fe_2O_3 dicampur dengan perbandingan komposisi massa yang berbeda sesuai dengan perbandingan mol dari jenis perovskit, dimana perbandingan komposisi masing-masing tercantum pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Komposisi reaktan dalam pembuatan oksida perovskit LSCF

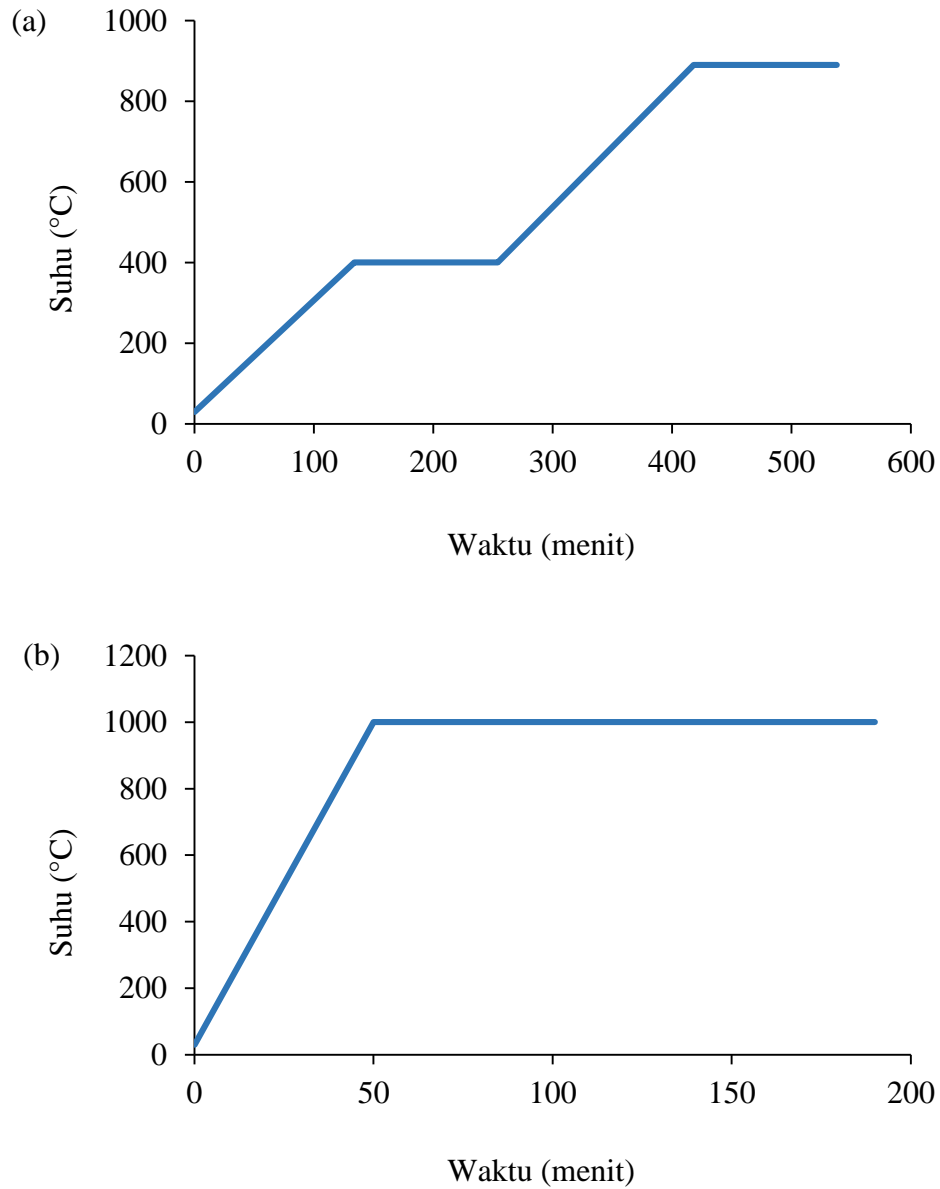
Oksida Perovskit LSCF	Massa Reaktan (gram)			
	La_2O_3	SrO	Co_3O_4	Fe_2O_3
7337	14,9856	4,0850	3,1644	7,3447
7328	15,0059	4,0905	2,1124	8,4053
7391	15,0262	4,0961	1,0576	9,4688

Hasil campuran reaktan diaduk dengan mortar dan pastel porselen selama 2 jam agar tercapai homogenisasi sempurna. Campuran reaktan kemudian dikalsinasi secara bertahap dari suhu kamar ke $400\text{ }^\circ\text{C}$ dan ditahan selama 2 jam (Gambar 3.2). Setelah itu, suhu dinaikkan sampai suhu $890\text{ }^\circ\text{C}$ dengan laju kenaikan sebesar $3\text{ }^\circ\text{C}.\text{menit}^{-1}$ dan ditahan selama 2 jam. Hasilnya digerus kembali selama 1 jam dan dikalsinasi ulang sekali lagi dengan prosedur yang sama. Serbuk selanjutnya dikalsinasi pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam dengan kenaikan suhu $20\text{ }^\circ\text{C}.\text{menit}^{-1}$. Serbuk akhir digerus untuk dilakukan karakterisasi (Ismunandar, 2006).

Padatan oksida perovskit dari hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) (*Rigaku Miniflex II X-ray Diffractometer*). Analisis dilakukan dengan sumber sinar-X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056\text{ \AA}$), voltase 30 kV, arus 15 mA, pada rentang sudut $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ dan interval $0,02^\circ$. Difraktogram yang diperoleh selanjutnya dibandingkan dengan difraktogram standar perovskit LaCoO_3 dari PDF (*Powder Diffraction File*) nomor 01-084-0848 yang dikeluarkan oleh JCPDS (*Join Committee on Powder Diffraction Standard*) pada tahun 2012.

Setelah dianalisis, padatan perovskit LSCF kemudian dicetak menjadi pelet kemudian dibentuk granula. Diambil padatan LSCF sebanyak 100 mg, kemudian dicetak dan ditekan dengan bobot sebesar 5 Ton selama 15 menit. Setelah itu dilakukan *sintering* hasil cetakan dari suhu kamar sampai suhu $890\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kenaikan suhu $3\text{ }^\circ\text{C}.\text{menit}^{-1}$ selama 2 jam (Utomo, 2014). Hasil proses *sintering*

kemudian dihancurkan dalam bentuk granula dan *disieving* dengan alat ayakan mess berukuran 0,5 mm dan 1 mm. Hasil granula yang didapatkan berukuran 0,5–1 mm.

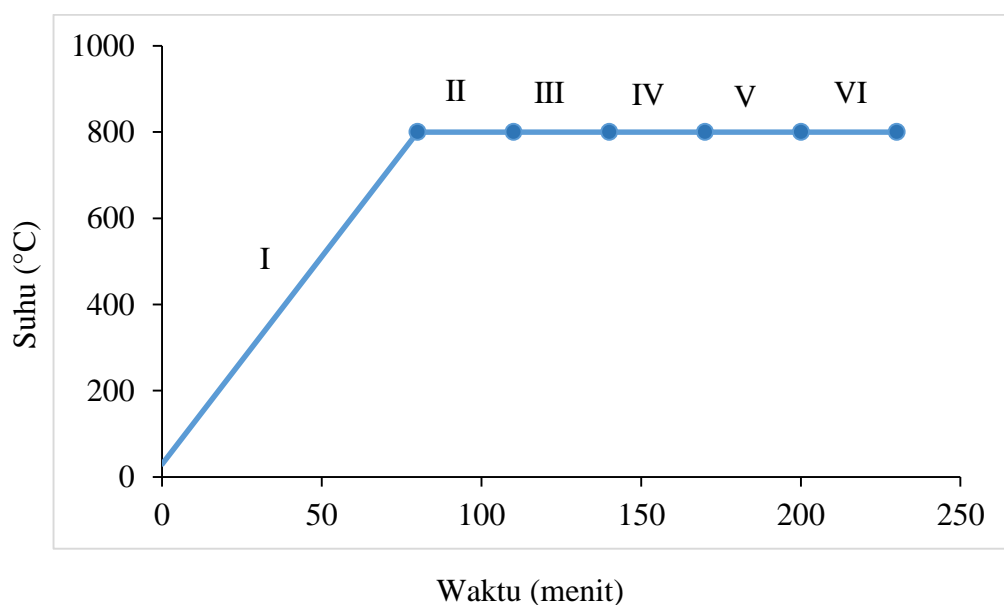


Gambar 3.2 Program suhu kalsinasi dengan penahanan (a) Suhu 400 °C selama 1 jam dan 890 °C selama 2 jam dan (b) kalsinasi lanjutan pada suhu 1000° C selama 2 jam

3.3 Uji Aktivitas Katalitik

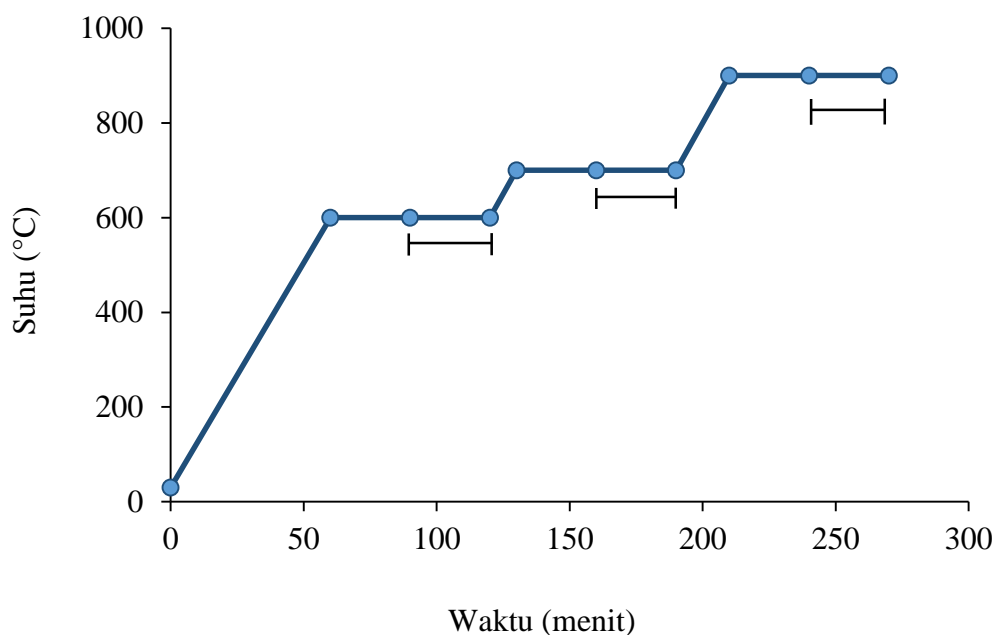
Pengujian katalitik oksida perovskit dilakukan seperti pada prinsip kerja yang ditampilkan pada Gambar 3.1. Sebanyak 300 mg katalis berbentuk granula dimasukkan ke dalam reaktor kuarsa berdiameter dalam 5 mm dan panjang 53 cm, lapisan *quartz wool* diletakkan di dalam reaktor sebagai pembatas lapisan atas dan bawah katalis. Tujuannya agar katalis yang berupa granula tidak hilang terbawa gas saat reaksi.

Reaksi reduksi katalis (LSCF) oleh CH_4 5% dilakukan pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ dengan laju alir 30 mL.menit^{-1} . Tahapan reaksi reduksi ditampilkan pada Gambar 3.3. Tahap awal adalah pemanasan katalis dari suhu ruang ($25\text{ }^\circ\text{C}$) ke suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ dengan laju kenaikan $10\text{ }^\circ\text{C.menit}^{-1}$ (Tahap I). Pada suhu tersebut, reaktor dialiri gas O_2 5% selama 30 menit dengan tujuan untuk mengoksidasi katalis (Tahap II). Selanjutnya dilakukan reaksi reduksi katalis selama 120 menit dengan setiap 30 menit produk ditampung dalam *gas bag*. Pada menit pertama sampai 30, hasil produk dibuang (Tahap III), sedangkan pada menit ke 60, 90 dan 120 produk ditampung dan dianalisis secara *offline* dengan GC (Tahap IV, V dan VI).



Gambar 3.3 Tahapan reaksi reduksi katalis oleh CH_4 5%

Pada reaksi oksidasi parsial metana, dilakukan pengaruh suhu pada 600, 700 dan 900 °C dengan perbandingan konsentrasi reaktan CH₄/O₂ sebesar 2 dan jumlah laju alir gas sebesar 60 mL.menit⁻¹. Setelah katalis dimasukkan dan suhu dipanaskan, maka gas dialirkan dengan laju yang sudah ditentukan. Kemudian, suhu dinaikkan dengan laju kenaikan 5 °C.menit⁻¹. Pada saat mencapai suhu yang diinginkan, gas O₂ 5% dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹ selama 30 menit. Selanjutnya, gas CH₄ 10% dialirkan dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹ selama 60 menit. Hasil reaksi pada 30 menit pertama dibuang, lalu pada 30 menit kedua ditampung dalam *gas bag*. Gas permeat yang dihasilkan diukur secara *offline* dengan instrumen kromatografi gas.



Gambar 3.4 Tahapan reaksi oksidasi parsial metana (—|—: waktu gas permeat ditampung dalam *gas bag*)

Konversi CH₄ dan selektivitas produk dihitung dengan persamaan di bawah ini:

$$\text{Konversi CH}_4 (\%) = \frac{\text{CH}_4 \text{ awal} - \text{CH}_4 \text{ sisa}}{\text{CH}_4 \text{ awal}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Selektivitas CO (\%)} = \frac{\text{mol produk CO}}{\text{mol CH}_4 \text{ yang terkonversi}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Selektivitas CO}_2 (\%) = \frac{\text{mol produk CO}_2}{\text{mol CH}_4 \text{ yang terkonversi}} \times 100 \quad (3.3)$$

(Dedov dkk., 2015)

Katalis hasil reaksi oksidasi parsial metana kemudian dikarakterisasi dengan instrumen difraktometer sinar-X. Hal ini bertujuan untuk mengetahui kestabilan struktur dari katalis dan mengetahui adanya perubahan struktur perovskit atau tidak (Dai dkk., 2008b). Selain itu juga perlu dilakukan karakterisasi SEM-EDX agar mengetahui apakah terbentuk produk karbon diatas permukaan katalis.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

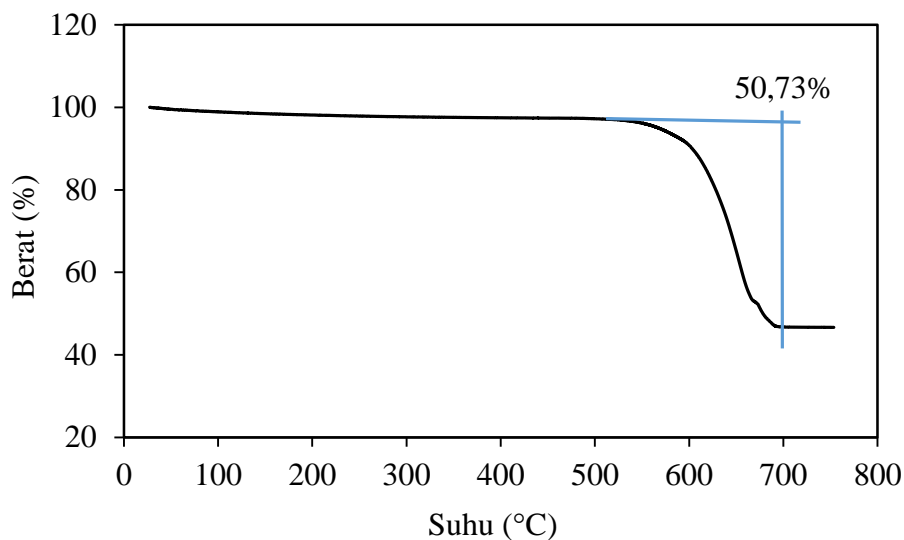
Bab hasil dan pembahasan ini dibagi menjadi tiga bagian. Bagian pertama adalah sintesis oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 dengan metode *solid-state* yang hasilnya dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD). Bagian kedua berupa pembuatan katalis dalam bentuk granula dan bagian terakhir adalah pembahasan uji aktivitas katalis ketiga katalis oksida perovskit.

4.1 Sintesis dan Karakterisasi LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319

Oksida-oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 disintesis dengan bahan baku $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Oleh karena itu, sintesis pada penelitian ini dimulai dengan dekomposisi serbuk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO mengingat garam-garam nitrat bersifat sangat higroskopis sehingga akan berpengaruh pada penentuan jumlah Sr yang diperlukan dalam sintesis.

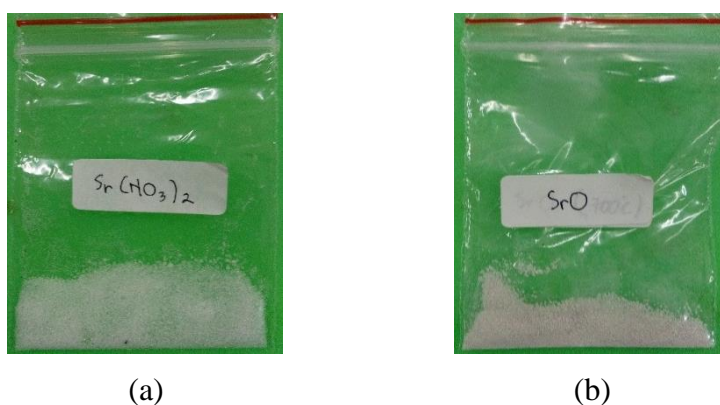
Suhu dekomposisi ditentukan dengan analisis TGA pada serbuk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pada suhu 25–750 °C. Termogram TG serbuk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ditunjukkan oleh Gambar 4.1. Pada Gambar 4.1 tersebut terlihat bahwa telah terjadi kehilangan massa sebesar 50,73% pada kisaran suhu 550–735 °C. Prosentase penurunan massa tersebut mendekati prosentasi kandungan NO_2 dalam $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ yaitu sebesar 48,96 %. Hasil analisis TGA ini menunjukkan bahwa $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mulai terdekomposisi menjadi SrO pada kisaran suhu 550 °C.

Dekomposisi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO dilakukan dengan cara serbuk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 700 °C dengan laju kenaikan suhu 2 °C.menit⁻¹. Suhu *furnace* ditahan pada 700 °C tersebut selama 1 jam dengan tujuan agar tidak ada $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ yang tersisa. Selama proses kalsinasi *outlet* pada *tubular furnace* dihubungkan dengan *beaker glass* yang berisi larutan KOH dengan pH=13. Hasil dekomposisi menunjukkan bahwa pH larutan KOH berkurang menjadi 12 yang mengindikasikan bahwa gas NO_x yang bersifat asam telah terlepas akibat dari dekomposisi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.



Gambar 4.1 Termogram TGA $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pada suhu 25–750 °C dengan laju kenaikan 10 °C.menit⁻¹

Serbuk hasil dekomposisi ditunjukkan pada Gambar 4.2. Pada gambar tersebut terlihat bahwa telah terjadi perubahan fisik pada padatan hasil dekomposisi yaitu yang awalnya berupa serbuk putih menjadi serbuk berwarna abu-abu. Massa yang hilang adalah sebesar 50,81% yang mendekati hasil perhitungan teoritis dan hasil analisis TGA, sehingga dapat dipastikan bahwa produk hasil dekomposisi adalah SrO.



Gambar 4.2 (a) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dan (b) hasil dekomposisi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Selanjutnya, SrO yang dihasilkan dari proses dekomposisi digunakan untuk sintesis oksida-oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 melalui

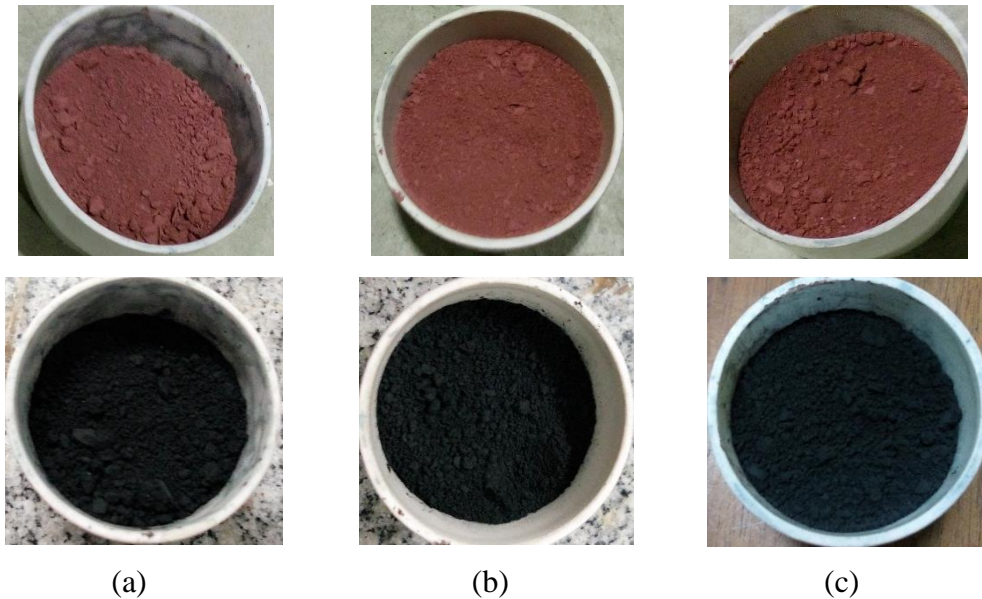
metode *solid state* seperti yang dilakukan oleh Maulidah (2011). Kelebihan dari metode ini adalah dapat menghasilkan oksida perovskit dengan tingkat kemurnian yang tinggi dibandingkan metode lainnya dan hasil produk oksida perovskit memiliki kristalinitas tinggi dengan jumlah produk besar (Idayati, 2008).

Sintesis oksida dimulai dengan pengeringan oksida-oksida logam pembentuknya di dalam oven pada suhu 105 °C selama 1 jam. Selanjutnya, masing-masing oksida ditimbang sesuai stoikiometri seperti pada Tabel 3.1. Setelah ditimbang, semua reaktan dimasukkan ke dalam mortar dan digerus dengan alu porselen selama 2 jam agar tercapai homogenisasi sempurna. Penggerusan yang optimal dapat memperluas permukaan reaktan dan meningkatkan laju reaksi sehingga reaksi terjadi secara sempurna (West, 1984).

Setelah proses homogenisasi, campuran oksida dikalsinasi dalam *furnace* dengan kenaikan suhu bertahap. Kalsinasi tahap pertama dilakukan dengan menaikkan suhu dengan laju kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹ dari suhu kamar ke 890 °C dan ditahan pada suhu tersebut selama 2 jam. Proses kalsinasi ini diulang dua kali dengan penggerusan ulang selama 1 jam agar tidak ada pereaksi yang tersisa. Keseluruhan proses ini disebut kalsinasi tahap pertama.

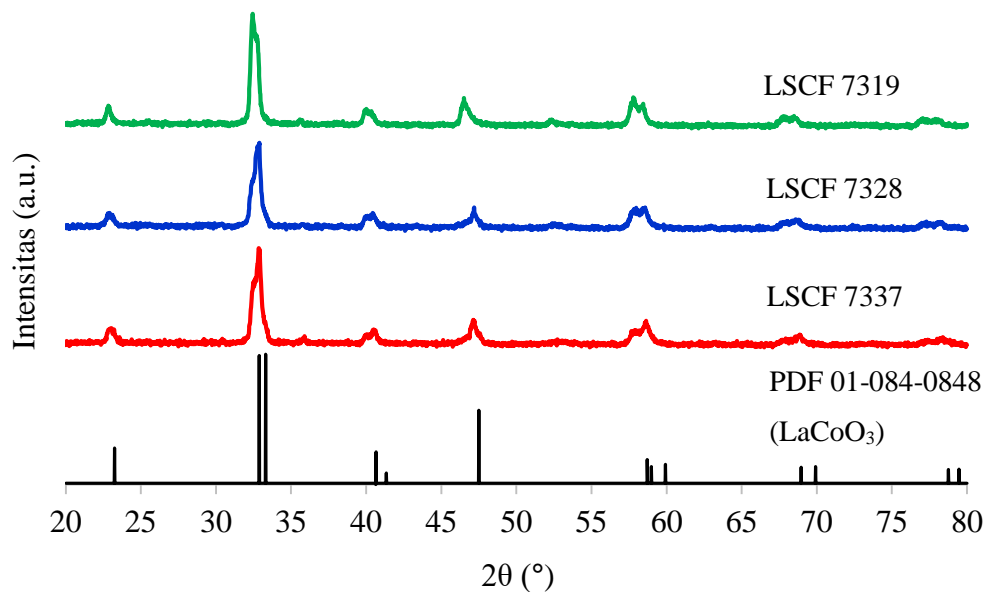
Semua serbuk yang dihasilkan pada kalsinasi tahap pertama kemudian dikalsinasi lagi pada suhu 1000 °C selama 2 jam sebanyak dua kali dengan penggerusan ulang selama 1 jam. Kalsinasi tahap kedua bertujuan untuk mengoptimalkan laju pembentukan oksida perovskit dan meningkatkan kristalinitas. Gambar ketiga oksida perovskit sebelum dan sesudah proses kalsinasi ditunjukkan pada Gambar 4.3.

Perubahan warna serbuk sebelum dan sesudah proses kalsinasi mengindikasikan adanya perubahan kimia. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-X. Difraktogram oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 dicocokkan dengan *database* JCPSDS tahun 2012 yang ditampilkan pada Gambar 4.4. Pada gambar tersebut terlihat bahwa ketiga oksida perovskit sesuai dengan difraktogram standar LaCoO₃ PDF nomor 01-084-0848. Pola difraksi hasil sintesis LSCF menunjukkan tidak adanya puncak-puncak lain selain puncak perovskit.



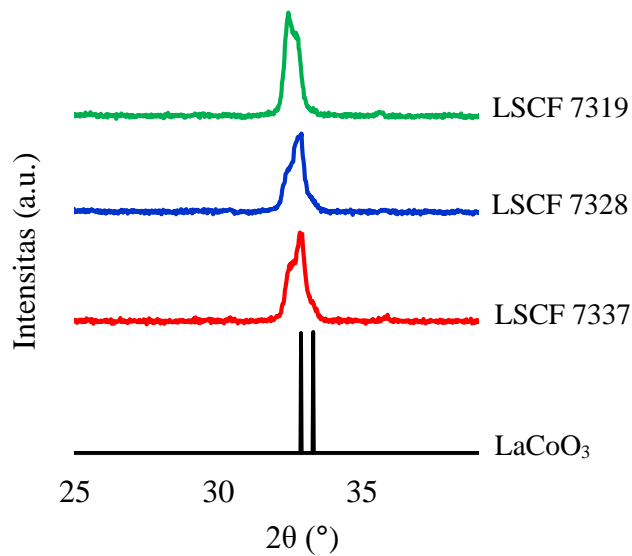
Gambar 4.3 Serbuk oksida perovskit sebelum (atas) dan sesudah tahap kalsinasi (bawah) (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319

Difraktogram pada Gambar 4.4 menunjukkan pergeseran ke arah sudut 2θ yang lebih kecil. Perbedaan besar sudut 2θ dengan intensitas tertinggi terlihat pada Gambar 4.5. Pada nilai 2θ standar = $32,915^\circ$, nilai 2θ pada hasil sintesis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 berturut-turut $32,84^\circ$; $32,80^\circ$ dan $32,74^\circ$. Semakin besar Fe^{3+} yang disubstitusikan, semakin kecil nilai 2θ yang mengindikasikan peningkatan jarak antar kisi. Begitu pula pada nilai 2θ standar $33,30^\circ$, pada hasil sintesis mengalami pergeseran nilai 2θ berurut-turut $33,28^\circ$; $33,22^\circ$ dan $33,16^\circ$. Hasil ini sesuai yang dilaporkan oleh Ghosh dan Dasgupta (2010) dan Wang dkk. (2012) bahwa pada sudut tersebut menggambarkan bidang kristal (121) dari LaFeO_3 .



Gambar 4.4 Difraktogram oksida perovskit hasil sintesis dan standar LaCoO₃.

Pada penelitian sebelumnya, pergeseran nilai 2θ pada hasil sintesis disebabkan oleh jumlah substituen kation A dan B yang mempunyai ukuran berbeda dengan kation A dan B. Perbedaan nilai 2θ menunjukkan adanya perubahan volume kristal yang terbentuk juga berbeda. Volume kristal yang semakin besar maka berpengaruh pada jarak antar bidang kristal (d), dimana sesuai dengan persamaan Bragg, jarak antar bidang kristal berbanding terbalik dengan nilai 2θ . Pada penelitian ini jumlah substitusi kation A tetap, namun berbeda pada jumlah substitusi kation B sehingga dapat disimpulkan bahwa pergeseran sudut 2θ dipengaruhi oleh jumlah substituen Fe³⁺. Pada kation B, jari-jari ion Fe³⁺ lebih besar daripada Co³⁺, yaitu berturut-turut sebesar 0,645 Å dan 0,61 Å (Shannon dan Prewitt, 1976), akibatnya terjadi perbesaran volume kristal dan pergeseran sudut 2θ yang lebih kecil. Pergeseran nilai 2θ ini sesuai dengan penelitian Dai dkk. (2008b). Hasil analisis ketiga oksida perovskit dengan XRD menunjukkan bahwa perovskit telah berhasil disintesis. Berdasarkan hasil tersebut, selanjutnya oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 dapat digunakan sebagai katalis.



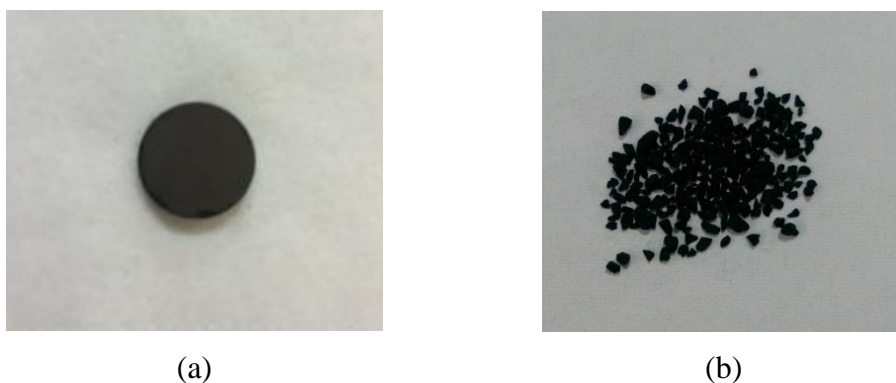
Gambar 4.5 Difraktogram oksida perovskit hasil sintesis dan standar LaCoO_3
(*zoom in*)

4.2 Preparasi Katalis

Pada uji aktivitas katalitik, katalis hasil sintesis yang digunakan dalam reaksi berupa granula yang berukuran 0,5–1,0 mm, sesuai dengan yang dilaporkan oleh Taheri dkk. (2009) dan Yaghobi (2013). Pemilihan ukuran butiran disesuaikan dengan reaktor yang digunakan, yaitu dengan perhitungan diameter reaktor/diameter katalis = 5–10. Perego dan Villa (1997) menyebutkan bahwa pada reaktor jenis *fixed-bed* diameter katalis berbentuk granula yang digunakan pada umumnya antara 1 sampai 20 mm. Ukuran katalis dapat mempengaruhi uji katalitik, jika terlalu besar maka dapat terjadi *channeling*, yaitu kondisi dimana reaktan sama sekali tidak bersentuhan dengan katalis sehingga dapat menurunkan aktivitas katalitik. Sebaliknya, jika terlalu kecil maka aliran pereaksi akan terhambat dan menyebabkan waktu kontak yang tidak terkontrol akibat adanya tahanan difusi gas sehingga aktivitas katalis yang sebenarnya tidak dapat teramati (Sohrabi dan Vafajoo, 2009).

Butiran dibuat dari *pellet* yang dicetak dari serbuk oksida perovskitnya melalui metode *dry pressing*. *Pellet* yang terbentuk kemudian *disinter* pada suhu 890 °C selama 2 jam. *Pellet* katalis tersebut selanjutnya digerus kasar sehingga

terbentuk butiran-butiran katalis lalu diayak dengan ayakan yang meloloskan butiran berukuran antara 0,5 mm dan 1,0 mm. *Pellet* katalis sebelum dan sudah berbentuk granula ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Hasil proses pembuatan katalis oksida perovskit (a) *Pellet* dan (b) Granula berukuran 0,5–1,0 mm

4.3 Aktivitas Katalis

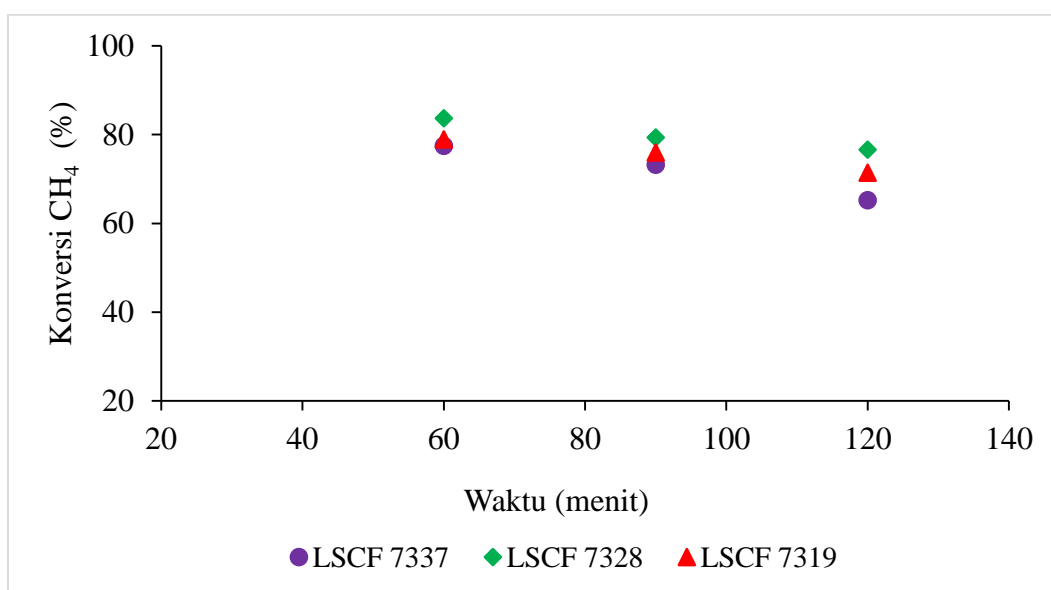
Sebelum dilakukan pengujian aktivitas menggunakan katalis LSCF Pada penelitian ini, dilakukan terlebih dahulu pengujian reaksi dalam keadaan tanpa katalis (reaktor hanya diisi *quartz wool*) sebagai pembanding (blanko). Hasil uji aktivitas katalitik tanpa menggunakan katalis menunjukkan bahwa pada suhu 600, 700 dan 900 °C CH_4 terkonversi sebesar 0,007; 1,29 dan 4,05%.

4.3.1 Pengaruh Waktu Reaksi

Reaksi reduksi katalis (LSCF) oleh CH_4 5% dengan variasi waktu dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang dapat menghasilkan produk *syngas* yang maksimal. Sebelum dilakukan reaksi reduksi, katalis dikondisikan dalam atmosfer oksigen selama 30 menit. Reaksi reduksi dilakukan dengan reaktor *fixed-bed* pada suhu 800 °C, laju alir CH_4 50 mL.menit⁻¹ selama 120 menit. Produk gas ditampung dalam *gas bag* dan dianalisis dengan variasi waktu menit ke 30–60, 60–90 dan 90–120. Konversi CH_4 sebagai fungsi waktu ditunjukkan oleh Gambar 4.7.

Pada Gambar 4.7 terlihat bahwa dari ketiga komposisi katalis LSCF dihasilkan jumlah konversi CH_4 yang tinggi di 60 menit pertama reaksi. Konversi CH_4 kemudian menurun pada waktu reaksi 90 sampai 120 menit. Konversi CH_4 menurun akibat berkurangnya ketersediaan oksigen dalam katalis untuk reaksi oksidasi. Hal ini sesuai yang dilaporkan oleh Zhao dkk. (2014) dan Li dkk. (2002). York dkk. (2003) menjelaskan mekanisme reaksi oksidasi parsial metana sesuai Persamaan 2.3–2.6.

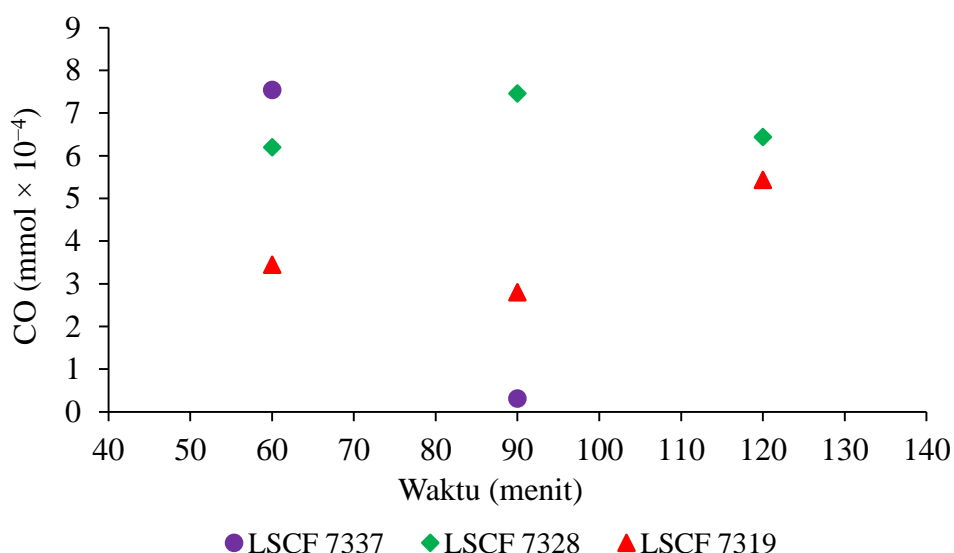
Dibandingkan dengan kedua katalis LSCF yang lain, penurunan konversi CH_4 oleh katalis LSCF 7328 tidak terlalu signifikan dengan nilai konversi yang lebih tinggi yaitu berturut-turut pada waktu 60, 90 dan 120 menit sebesar 83,75; 79,4 dan 76.61%. Nilai konversi CH_4 oleh katalis LSCF 7337 berurut-turut adalah 77,54; 73,22 dan 65,21%, sedangkan untuk katalis LSCF 7319 berturut-turut sebesar 78,94; 76,02 dan 71,44%. Perbedaan tersebut diperkirakan terjadi akibat jumlah substituen Fe yang berbeda sehingga menyebabkan konversi CH_4 yang berbeda pula dan LSCF 7328 memiliki sifat katalitik yang paling baik. Zhang dkk. (1989) menjelaskan bahwa substitusi Fe pada Co dapat meningkatkan desorpsi oksigen pada perovskit yang terkait dengan jari-jari Fe^{3+} yang lebih besar daripada Co^{3+} sehingga ikatan oksigen lebih mudah terlepas kemudian bereaksi dengan CH_4 .



Gambar 4.7 Konversi CH_4 (%) dengan pengaruh waktu pada suhu 800 °C dan laju alir 50 mL.menit⁻¹

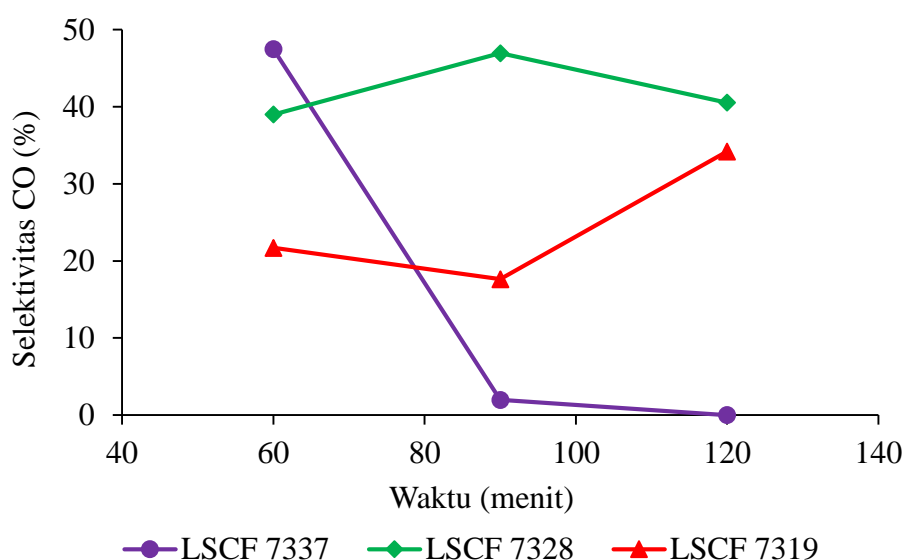
Produk *syngas* yang dihasilkan dari uji katalitik ditampilkan oleh Gambar 4.8. Hasil data kromatogram berupa data dalam satuan luas area, kemudian diolah menjadi satuan mol. Pada penelitian ini hasil produk H₂ tidak dapat diolah karena akibat kesalahan pengukuran oleh instrumen GC. Namun, berdasarkan data luas area dapat diperoleh perbandingan jumlah produk H₂. Hasil reaksi reduksi ini menghasilkan produk CO dan H₂ dengan kecenderungan yang sama, meskipun jumlah mol antara CO dan H₂ berbeda.

Pada katalis LSCF 7337 terjadi penurunan jumlah CO dan H₂ seiring dengan bertambahnya waktu, sedangkan pada katalis LSCF 7319 terjadi penurunan jumlah produk CO dan H₂ pada menit ke 60–90 tetapi kemudian terjadi kenaikan pada menit 90–120. Hasil dari kedua katalis tersebut tidak sesuai yang dilaporkan oleh penelitian-penelitian sebelumnya. Katalis LSCF 7328 menghasilkan jumlah produk CO yang lebih tinggi daripada kedua katalis lainnya. Seiring bertambahnya waktu jumlah produk yang dihasilkan hampir stabil, tetapi terjadi kenaikan pada menit ke 60–90 dan pada menit ke 90–120 terjadi sedikit penurunan. Dai dkk. (2008a) melaporkan bahwa pada awal waktu produk yang terbentuk adalah CO₂ karena jumlah oksigen dalam katalis masih banyak, namun seiring bertambahnya waktu produk yang lebih banyak terbentuk adalah *syngas*.



Gambar 4.8 Jumlah mol CO dari reaksi reduksi katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319

Data selektivitas produk CO ditampilkan oleh Gambar 4.9. Ketiga katalis LSCF memiliki kecenderungan selektivitas produk yang berbeda. LSCF 7328 menghasilkan selektivitas CO yang lebih tinggi daripada LSCF 7337 dan LSCF 7319 dengan nilai berturut-turut 36,10; 45,85 dan 41,03%. Selektivitas CO tertinggi dihasilkan pada menit ke 60–90. Hasil berbeda ditunjukkan oleh katalis LSCF 7337, seiring bertambahnya waktu reaksi selektivitas CO menurun dengan nilai berturut-turut 47,48; 2,09; 0,0%. Dalam hal ini dapat dijelaskan bahwa pada menit ke 90–120 hampir tidak terjadi reaksi reduksi katalis LSCF 7337 oleh CH_4 , sehingga reaksi reduksi optimum hanya terjadi pada menit ke 30–60. Pada katalis LSCF 7319 dihasilkan selektivitas CO berturut-turut sebesar 21,31; 17,97 dan 37,11%. Berdasarkan hasil tersebut selektivitas produk yang dihasilkan menurun pada menit ke 60–90 namun naik lagi pada menit ke 90–120, sehingga dapat disimpulkan katalis LSCF 7319 memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik daripada LSCF 7337.



Gambar 4.9 Selektivitas CO dari reaksi reduksi katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319

Berdasarkan selektivitas produk CO, apabila ketiga katalis LSCF dibandingkan maka LSCF 7328 menghasilkan selektivitas yang tertinggi. Hal

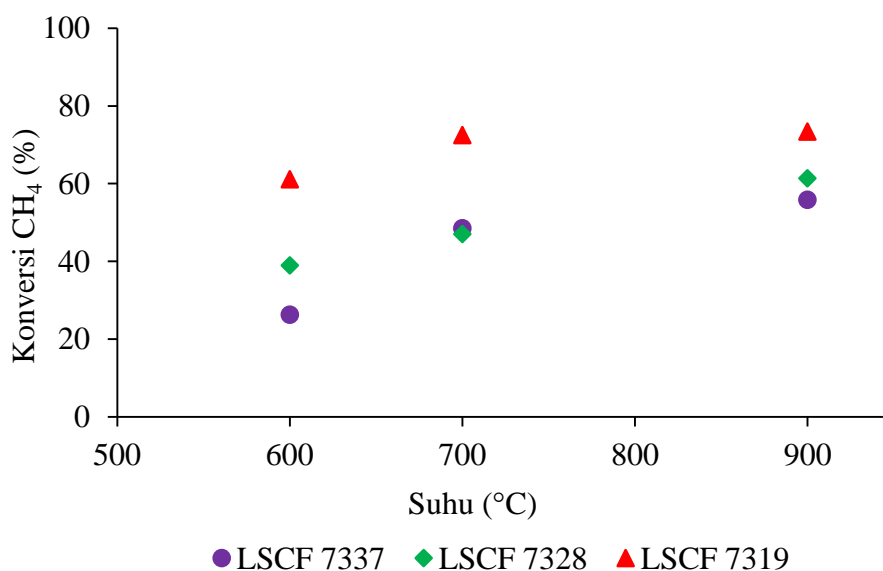
tersebut juga didukung sifat kestabilan struktur yang mampu menghasilkan jumlah selektivitas hampir stabil meskipun bertambahnya waktu reaksi reduksi. Selain itu dari variasi waktu yang dilakukan, menit ke 30–60 merupakan waktu yang optimum untuk dilakukan reaksi reduksi katalis LSCF oleh CH₄.

4.3.2 Pengaruh Suhu Reaksi

Uji aktivitas katalis oksida perovskit LSCF dilakukan dengan metode *fixed bed reactor* dengan variasi suhu reaksi 600, 700 dan 900 °C. Laju alir CH₄ dan oksigen masing-masing sebesar 30 mL.menit⁻¹, sehingga waktu kontaknya (W/F) adalah 0,01. Dalam waktu kontak tersebut, reaksi oksidasi parsial metana kemungkinan terjadi melalui mekanisme pembakaran CH₄ yang menghasilkan CO₂ dan H₂O. Selanjutnya baru terbentuk produk *syngas* (H₂ dan CO). Mekanisme oksida parsial metana dituliskan dalam Persamaan reaksi sebelumnya. Pada hasil penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa dengan kenaikan suhu menyebabkan kenaikan jumlah CH₄ yang terkonversi (York dkk., 2003; Ao dkk., 2016). Hal ini disebabkan dengan peningkatan suhu menyebabkan peningkatan laju reaksi. Suhu reaksi yang tinggi menyebabkan partikel-partikel reaktan lebih aktif bergerak sehingga lebih banyak terjadi tumbukan antar partikel. Dalam hal ini suhu yang tinggi dapat menyebabkan mobilitas oksigen yang tinggi, sehingga akan lebih banyak CH₄ yang teroksidasi (Zhao dkk., 2014).

Pada penelitian ini, produk gas ditampung pada menit ke 30–60 dan dianalisis dengan alat kromatografi gas. Reaksi oksidasi parsial metana dilakukan dengan cara mula-mula dinaikkan suhu *furnace* sampai 600 °C, kemudian dialiri gas oksigen selama 30 menit dengan tujuan untuk mengisi kekosongan oksigen katalis LSCF. Setelah 30 menit, kemudian dialiri gas CH₄. Produk pada menit 30 menit pertama dibuang. Setelah menampung produk dalam *gas bag*, selanjutnya suhu dinaikkan sampai 700 °C dan hanya dialiri gas oksigen selama 30 menit. Perlakuan tersebut bertujuan untuk mengoksidasi katalis yang sudah tereduksi agar terbentuk oksida perovskit seperti semula (Morales dkk., 2014). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada suhu 900 °C.

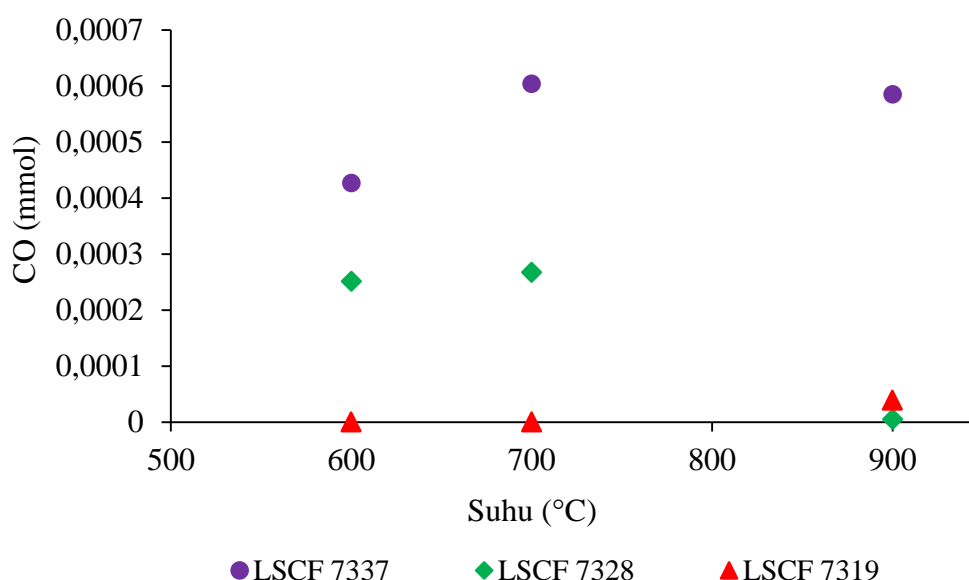
Konversi CH_4 oleh ketiga katalis LSCF dengan pengaruh suhu reaksi ditampilkan pada Gambar 4.10. Masing-masing katalis LSCF memiliki konversi yang berbeda dengan penelitian sebelumnya namun memiliki kecenderungan yang sama. Dari ketiga LSCF, katalis LSCF 7319 menghasilkan konversi CH_4 yang paling tinggi yaitu berturut-turut pada suhu 600, 700 dan 900 °C sebesar 61,12%; 72,49 dan 72,39%. Kemudian diikuti LSCF 7328 dengan nilai konversi CH_4 berturut-turut sebesar 38,95; 47,0 dan 61,12%. Dan untuk LSCF 7337 menghasilkan konversi CH_4 berurut-turut sebesar 26,25; 48,53 dan 55,82%. Perbedaan jumlah konversi CH_4 yang dihasilkan juga dipengaruhi oleh substitusi jumlah logam Fe yang disubstitusikan pada logam Co. Meskipun mempunyai nilai konversi CH_4 yang berbeda, ketiga komposisi katalis LSCF tersebut memiliki kecenderungan yang sama yaitu peningkatan suhu reaksi menyebabkan peningkatan jumlah CH_4 yang terkonversi. Dapat disimpulkan bahwa konversi tertinggi dihasilkan pada suhu 900 °C oleh katalis oksida perovskit LSCF 7319. Hasil ini sesuai yang dilaporkan oleh (Dai dkk., 2008b).



Gambar 4.10 Konversi CH_4 katalis LSCF dalam reaksi oksidasi parsial metana, laju alir 60 mL.menit⁻¹

Berdasarkan hasil analisis dengan alat kromatografi gas, ketiga katalis menunjukkan jumlah mol yang berbeda pada masing-masing produk. Pada Gambar 4.11 jumlah mol CO dari katalis LSCF 7337 dari awal suhu 600 °C sebesar 0,0043 mmol, kemudian terjadi kenaikan pada suhu 700 °C yaitu 0,0006 mmol. Namun pada saat suhu 900 °C jumlah mol CO turun menjadi 0,00058 mmol, sedangkan untuk produk H₂ seiring dengan peningkatan suhu jumlah H₂ semakin meningkat dan pada suhu 700 °C naik ke 900 °C jumlah H₂ naik signifikan.

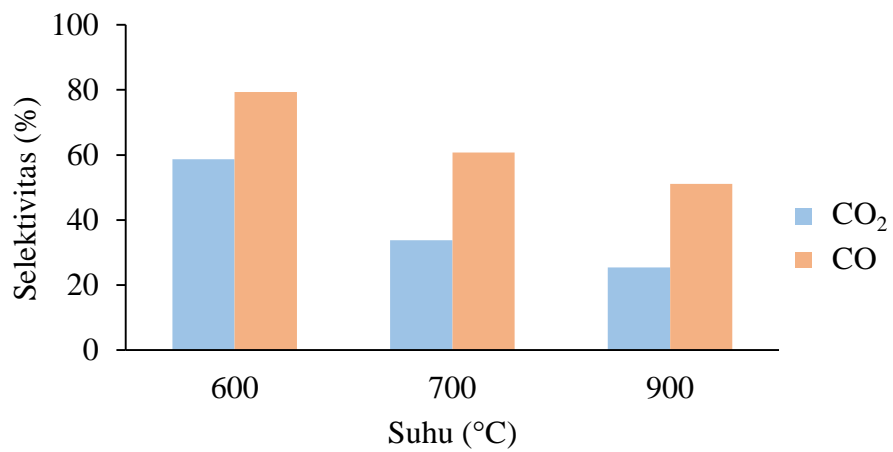
Hasil yang sama ditunjukkan oleh katalis LSCF 7328, peningkatan suhu reaksi dari 600 °C ke 700 °C mengakibatkan peningkatan produk CO. Namun setelah reaksi pada suhu 900 °C terjadi penurunan signifikan produk CO, sedangkan untuk gas H₂ terjadi peningkatan seperti halnya pada LSCF 7337. Untuk jumlah CO berturut-turut sebesar $2,5 \times 10^{-4}$; $2,7 \times 10^{-4}$; dan $5,02 \times 10^{-6}$ mmol. Pada katalis LSCF 7319 menunjukkan hasil yang berbeda, pada suhu 600 dan 700 °C tidak menghasilkan produk CO, sedangkan produk H₂ tetap terbentuk berturut-turut. Produk CO terbentuk pada suhu 900 °C sebesar $3,8 \times 10^{-5}$ mmol. Dari hasil tersebut dapat dipastikan bahwa suhu optimum pada reaksi OPM untuk katalis LSCF 7319 adalah 900 °C.



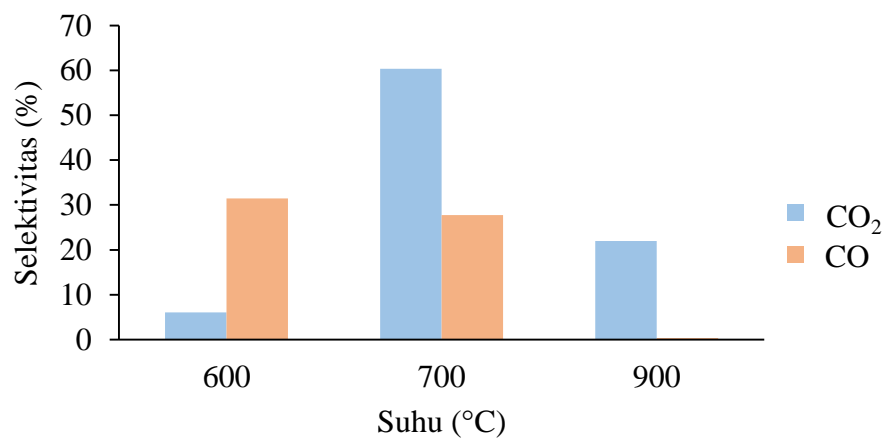
Gambar 4.11 Jumlah mol CO dari produk reaksi OPM katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319

Berdasarkan persamaan reaksi oksidasi parsial metana dan penelitian sebelumnya, selain *syngas* juga terbentuk produk CO_2 . Pada penelitian ini ditampilkan data perbandingan selektivitas CO dan CO_2 pada Gambar 4.12. Ketiga komposisi katalis LSCF memiliki hasil yang berbeda. Pada katalis LSCF 7337 terbentuk selektivitas CO: CO_2 yang lebih tinggi dari LSCF 7328 dan LSCF 7319. Saat suhu 600 °C terbentuk CO: CO_2 sebesar 79,39:58,71%; suhu 700 °C sebesar 60,74:33,82% dan suhu 900 °C terbentuk sebesar 51,14:25,40%. Seiring bertambahnya suhu selektivitas CO: CO_2 semakin turun. Meskipun selektivitas CO lebih tinggi daripada CO_2 , namun jumlah CO_2 masih tinggi karena dalam penelitian diharapkan yang terbentuk adalah produk *syngas* lebih tinggi dari produk pembakaran.

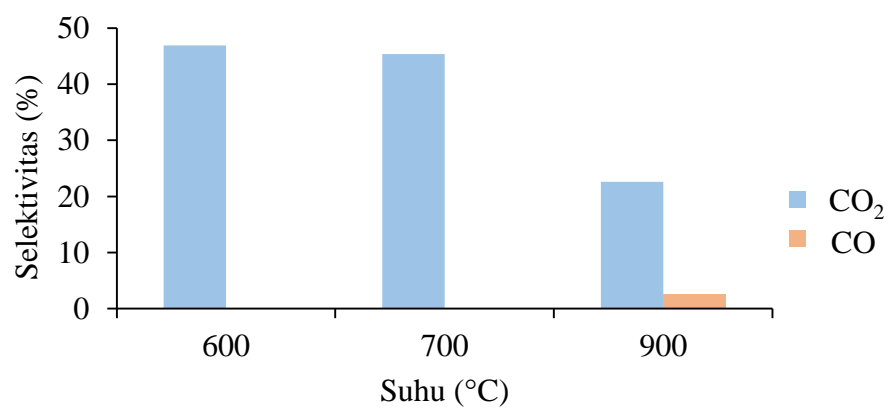
Pada katalis LSCF 7328 diperoleh selektivitas CO: CO_2 yang tidak konsisten seiring bertambahnya suhu reaksi. Saat suhu 600 °C selektivitas CO: CO_2 adalah 31,49:6,10%, selektivitas CO jauh lebih tinggi daripada CO_2 . Namun saat suhu 700 dan 900 °C, selektivitas CO_2 jauh lebih tinggi daripada CO yaitu suhu 700 °C sebesar 60,32:27,78% dan suhu 900 °C sebesar 21,97:0,40%. Pengaruh suhu memberikan hasil selektivitas yang berbeda-beda pada komposisi LSCF. Pada penggunaan katalis LSCF 7328 suhu optimum reaksi untuk menghasilkan selektivitas CO yang tinggi adalah pada suhu 600 °C. Hasil berbeda ditunjukkan oleh LSCF 7319, produk CO hanya diperoleh pada suhu 900 °C dengan selektivitas sebesar 2,58%, sedangkan pada suhu 600, 700 dan 900 °C terbentuk CO_2 dengan selektivitas berturut-turut sebesar 46,91; 45,35 dan 22,59%. Oleh karena itu, untuk katalis LSCF 7319 tidak baik untuk reaksi oksidasi parsial metana. Meskipun LSCF 7319 pada awalnya dapat mengkonversi CH_4 yang lebih tinggi dari lainnya.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.12 Perbandingan selektivitas CO dan CO₂ pada penggunaan katalis (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319

Aktivitas katalitik dari ketiga katalis LSCF optimum terjadi pada suhu yang berbeda-beda. Pada LSCF 7337, produk CO_2 mengalami penurunan, hal ini bisa disebabkan karena CO_2 bereaksi dengan CH_4 membentuk produk *syngas* (York dkk., 2003). Li dkk. (2002) melaporkan dalam penelitiannya bahwa pada reaksi CH_4 dengan katalis $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ terdapat dua jenis oksigen yang bereaksi. Pada suhu rendah antara 400-620 °C oksigen yang bereaksi adalah oksigen dengan kemampuan oksidasi lebih tinggi, sehingga terjadi pembakaran sempurna CH_4 (CO_2 dan H_2O). Namun pada suhu diatas 700 °C, oksigen yang bereaksi adalah oksigen dengan kemampuan oksidasi yang rendah, sehingga produk *syngas* lebih banyak terbentuk. Selain itu katalis oksida perovskit ini juga mempunyai kemampuan *reducible* yang baik, artinya oksigen dalam struktur dapat terisi kembali dengan reaksi oksidasi (Tai dkk., 1995; Khine dkk., 2013; Babinić dkk., 2015).

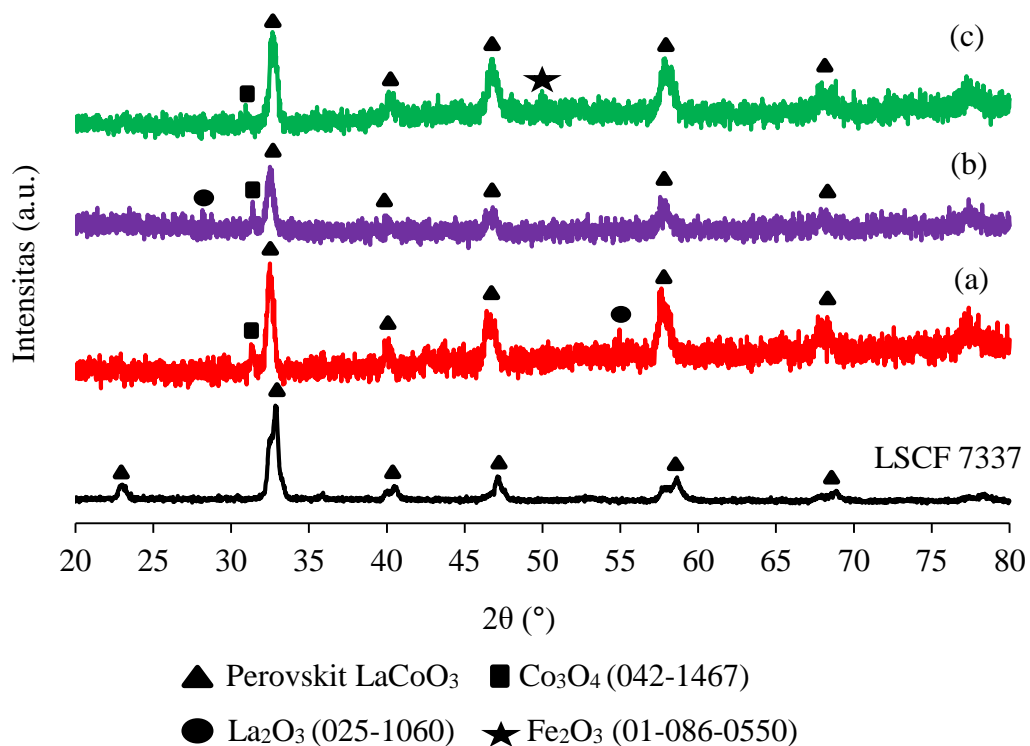
Substitusi jumlah logam Fe memberikan pengaruh pada sifat katalitik $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$. Dari hasil produk *syngas* yang diperoleh, komposisi LSCF 7319 memiliki sifat katalitik yang paling tinggi. Adanya substitusi logam Fe sebanyak 0,3 mol dapat mempengaruhi kerja katalitik dengan menghasilkan H_2 dan CO yang lebih tinggi.

Berdasarkan hasil selektivitas produk, tidak semua CH_4 terkonversi menjadi produk *syngas* maupun CO_2 , sehingga perlu dianalisis katalis setelah reaksi dengan tujuan untuk mengetahui apakah terbentuk produk karbon akibat terjadinya *cracking* selama reaksi (deposisi karbon) (York dkk., 2003; Morales dkk., 2014; Al-Sayari, 2013). Oleh sebab itu perlu dianalisis katalis LSCF yang setelah digunakan reaksi untuk mengamati kestabilan struktur dan terbentuknya karbon diatas permukaan katalis.

4.4 Karakterisasi Katalis Setelah Reaksi

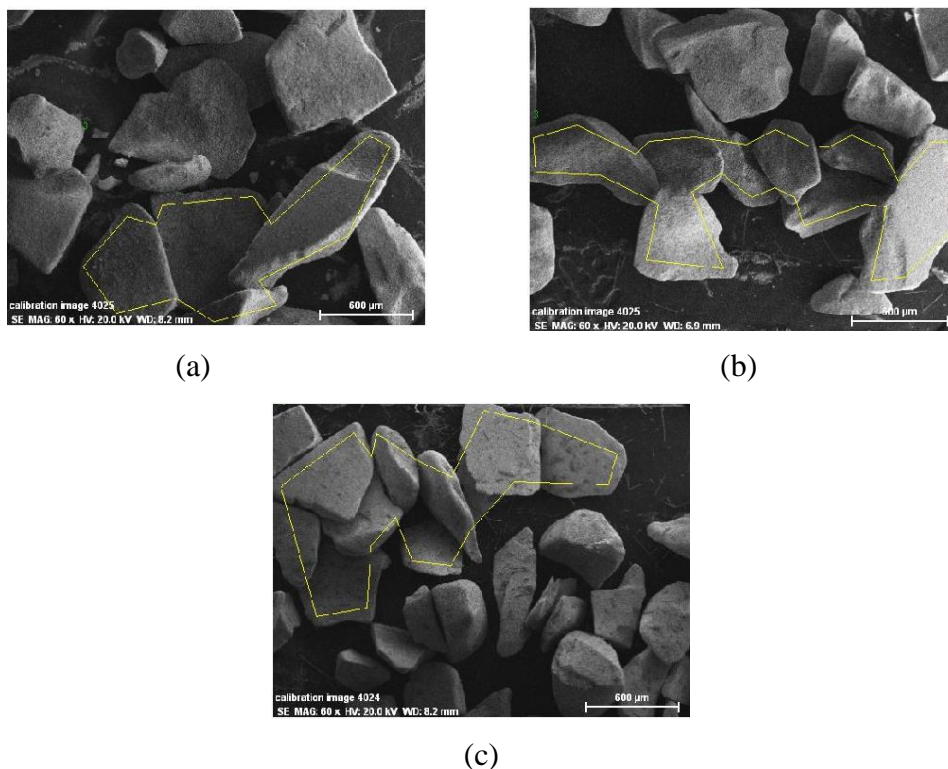
Setelah reaksi OPM katalis tidak mengalami perubahan fisik. Oleh karena itu dilakukan karakterisasi dengan instrumen XRD untuk mengetahui kestabilan struktur katalis. Difraktogram katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 setelah reaksi OPM pada suhu 900 °C ditampilkan pada Gambar 4.13.

Pada difraktogram Gambar 4.13, setelah pemakaian reaksi OPM pada suhu 900 °C katalis mengalami kerusakan struktur yaitu terlihat terbentuknya oksida-oksida logam penyusun perovskit. Pada katalis LSCF 7337 terbentuk oksida logam La_2O_3 (55°) dan Co_3O_4 (31,2°), LSCF 7328 terbentuk oksida La_2O_3 (26°) dan Co_3O_4 (31,2°), sedangkan pada LSCF 7319 selain terbentuk Co_3O_4 (31,2°) juga terbentuk oksida Fe_2O_3 (50°). Meskipun terdapat kerusakan struktur, beberapa puncak khas perovskit pada difraktogram tetap ada. Berdasarkan hasil tersebut terlihat bahwa ketiga katalis LSCF memiliki struktur yang lebih stabil daripada katalis LSC tanpa substitusi Fe yang telah dilaporkan oleh Morales dkk. (2014).



Gambar 4.13 Difraktogram katalis sebelum dan setelah reaksi pada suhu 900 °C: (a) LSCF 7337 (b) LSCF 7328 dan (c) LSCF 7319

Selain dikarakterisasi dengan XRD, katalis setelah reaksi OPM juga diuji SEM-EDX untuk mengamati morfologi serta untuk mengetahui terbentuknya unsur karbon di permukaan katalis. Deposisi karbon dimungkinkan terbentuk akibat dari dekomposisi CH_4 yang tidak bereaksi dengan unsur gas lain. Hasil foto SEM dan spektra EDX ditampilkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Foto SEM-EDX katalis: (a) LSCF 7337, (b) LSCF 7337 setelah reaksi selama 120 menit dan (c) LSCF 7337 pada suhu 900 °C

Pada Gambar 4.14, diketahui bahwa katalis LSCF 7337 sebelum digunakan dalam reaksi OPM sudah mengandung atom karbon sebesar 5,04% berat. Kemudian setelah dilakukan reaksi reduksi oleh CH_4 5% selama 120 menit, pada spot yang dipilih terdapat atom karbon sebesar 13,11% berat, sedangkan pada katalis setelah digunakan pada reaksi OPM suhu 900 °C terdapat atom karbon sebesar 11,12% berat. Dari hasil analisis EDX, dapat dipastikan bahwa tidak semua CH_4 yang terkonversi menghasilkan produk CO , H_2 dan CO_2 , namun juga

menghasilkan karbon yang terdeposisi diatas permukaan katalis. Reaksi pembentukan karbon telah disebutkan pada Persamaan 2.7 dan Persamaan 2.8. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Morales dkk. (2014) dan York dkk. (2003). Pada hasil foto SEM katalis LSCF setelah digunakan reaksi, terdapat benda berbentuk jarum putih di permukaan katalis. Benda tersebut tak lain adalah *quartz wool* yang menempel di atas permukaan katalis.

”Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Sintesis oksida perovskit LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 telah berhasil dilakukan dengan metode *solid state*. Difraktogram XRD menunjukkan bahwa variasi substitusi jumlah Fe menyebabkan pergeseran nilai sudut 2θ yang lebih rendah, namun tidak mengubah struktur kristal perovskit. Hasil yang diperoleh melalui variasi suhu dan waktu reaksi memberikan pengaruh konversi CH_4 dan selektivitas produk. Pada reaksi reduksi ketiga komposisi katalis LSCF menunjukkan waktu reaksi optimum pada menit ke 30-60. Selama bertambahnya waktu, selektivitas CO tertinggi dihasilkan oleh LSCF 7328.

Pada reaksi OPM, pengaruh suhu yang semakin meningkat menghasilkan kecenderungan konversi yang semakin meningkat pula, sehingga reaksi OPM yang optimum menghasilkan CO diperoleh pada suhu 600 °C. Katalis LSCF 7337 menunjukkan sifat katalitik yang lebih baik dari LSCF 7328 dan LSCF 7319. Konversi CH_4 tertinggi diperoleh dari katalis LSCF 7319 sebesar 72,39%, sedangkan selektivitas CO tertinggi diperoleh dari katalis LSCF 7337 sebesar 79,39%. Selain terbentuk hasil produk CO juga diperoleh produk CO_2 .

Kestabilan struktur katalis diketahui dari analisis difraksi sinar-X. Difraktogram ketiga katalis setelah reaksi pada suhu 900 °C menunjukkan adanya puncak penyusun oksida-oksida perovskit yaitu La_2O_3 , Fe_2O_3 dan Co_3O_4 . Pada hasil SEM-EDX menunjukkan adanya atom C pada permukaan katalis.

5.2 Saran

Pada penelitian ini karakterisasi katalis LSCF hanya menggunakan alat XRD, sehingga perlu dilakukan analisis lebih lanjut karakterisasi katalis LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319 dengan instrumen H_2 -TPR. Selain itu pada uji aktivitas katalitik perlu dilakukan pengaruh rasio konsentrasi dan laju alir CO_2/O_2 .

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Sayari, S.A. (2013), "Recent Development in the Partial Oxidation of Methane to Syngas", *The Open Catalysis Journal*, Vol. 6, hal. 17–28.
- Ao, M., Gia, H.P., Valérie, S. dan Vishnu, P. (2016), "Structure and Activity of Strontium Substituted LaCoO_3 Perovskite Catalysts for Syngas Conversion", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 416, hal. 96–104.
- Balachandran, U., Dusek, J.T., Mieville, R.L., Poeppel, R.B. dan Kleefisch, M.S. (1995), "Dense Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 133 (1), hal. 19–29.
- Chao, Y., Xu, N. dan Shi, J. (2000), "Numeric Simulation of Perovskite Dense Membrane Reactors for Methane Partial Oxidation to Syngas", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 9, hal. 119–130.
- Choudhary, V.R., Rajput, A.M., Prabhakar, B. dan Mamman, A.S. (1998), "Partial Oxidation of Methane to CO and H_2 over Nickel And/or Cobalt Containing ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , TiO_2 and SiO_2 Catalysts", *Journal of Fuel*, Vol. 77 (15), hal. 1803–1807.
- Christian, E., Bjørn, R.L. dan Anders, H. (2008), "A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas with Emphasis on Reaction Mechanisms over Transition Metal Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 346 (1–2), hal. 1–27.
- Dai, X., Yu, C. dan Wu, Q. (2008a), "Comparison of LaFeO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Perovskite Oxides as Oxygen Carrier for Partial Oxidation of Methane", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 17 (4), hal. 415–418.
- Dai, X., Yu, C., Li, R., Wu, Q. dan Shu, K. (2008b), "Effect of Calcination Temperature and Reaction Condition on Methane Partial Oxidation Using Lanthanum-based Perovskite as Oxygen Donor", *Journal of Rare Earth*, Vol. 23, hal. 341–346.
- Dai, X., Yu, C. dan Wu, Q. (2008c), "Direct Methane Oxidation in the Absence of Gaseous Oxygen Using $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Perovskite Oxide as the Oxygen Carrier", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 29 (10), hal. 954–956.
- Dedov, A.G., Loktev, A.S., Komissarenko, D.A., Mazo, G.N. dan Shlyakhtin. (2015), "Partial Oxidation of Methane to Produce Syngas over a Neodymium–calcium Cobaltate-based Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 489 (1), hal. 140–146.

- Dong, H., Zongping, S., Guoxing, X., Jianhua, T. dan Shishan, S. (2001), "Investigation on OPM Reaction in a New Perovskite Membrane Reactor", *Catalysis Today*, Vol. 67 (1–3), hal. 3–13.
- Garcia, B., Bisquert, G.J., Fabregat, F., Kozhukharov, V. dan Carda, J.B. (1998), "Grain Boundary Role in the Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites", *Solid State Ionics*, Vol. 107 (3–4), hal. 203–211.
- Ghosh, S. dan Dasgupta, S. (2010), "Synthesis Characterization and Properties of Nanocrystalline Perovskite Cathode Materials", *Materials Science-Poland*, Vol.28, hal 427–438.
- Horn, R., Williams, K.A., Degenstein, N.J. dan Schimdt, L.D. (2006), "Syngas by Catalytic Partial Oxidation of Methane on Rhodium: Mechanistic Conclusions from Spatially Resolved Measurements and Numerical Simulations", *Journal of Catalysis*, hal. 92–102.
- Hu, Y.H. dan Ruckenstein, E. (2002), "Binary Mg-O Based Solid Solution Catalysts for Methane Conversion to Syngas", *Catalysis Communications*, Vol. 44, hal. 423–453.
- Huang, L., Mahbod, B. dan Serge, K. (2005), "Reducibility of Co^{3+} in Perovskite-type LaCoO_3 and Promotion of Copper on the Reduction of Co^{3+} in Perovskite-type Oxides", *Applied Surface Science*, Vol. 243 (1–4), hal. 360–375.
- Idayati, E. (2008), "Perbandingan Hasil Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ dari Tiga Variasi Metode (Sol-Gel, Solid-State, Kopresipitasi)." Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Ishihara, T. (2006), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cell*. Faculty of Engineering Department of Applied Chemistry, Kyushu University.
- Ismunandar. (2006), *Padatan oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-sifatnya*. ITB, Bandung.
- Kammer, K. (2006), "Studies of Fe-Co Based Perovskite Cathodes with Different A-site Cations", *Solid State Ionics*, Vol. 177 (11–12), hal. 1047–1051.
- Khine, M.S.S., Chen, L., Zhang, S., Lin, J. dan Jiang, S.P. (2013), "Syngas Production by Catalytic Partial Oxidation of Methane over $(\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3})\text{BO}_3$ (A = Ba, Ca, Mg, Sr, and B = Cr or Fe) Perovskite Oxides for Portable Fuel Cell Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38 (30), hal. 13300–13308.

- Kusaba, H., Shibata, Y., Sasaki, K. dan Teraoka, Y. (2006), "Surface Effect on Oxygen Permeation Throug Dense Membrane of Mixed-conductive LSCF Perovskite-type Oxide", *Solid State Ionics*, Vol. 177, hal. 2249–2253.
- Lago, R., Bini, G., Peña, M.A. dan Fierro, J.L.G. (1997), "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO_3 Perovskites as Catalyst Precursors", *Journal of Catalysis*, Vol. 167 (1), hal. 198–209.
- Lee, S.K., Woo, S.K., Ishihara, T. dan Kim, D.K. (2003), "Oxygen-permeating Property of LaSrBFeO_3 (B=Co, Ga) Perovskite Membrane Surface-modified by LaSrCoO_3 ", *Solid State Ionics*, Vol. 158, hal. 287–296.
- Li, R., Yu, C. dan Shen. (2002), "Partial Oxidation of Methane to Syngas Using Lattice Oxygen of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskite Oxide Catalysts Instead of Molecular Oxygen", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 11, hal. 137–144.
- Maulidah, N. (2011), "Sintesis Dan Karakterisasi Oksida Perovskit LaSrCoFeO ($0,0 < x, y < 0,5$) Dengan Metode Solid-state". Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Morales, M., Espiell, F. dan Segarra, M. (2014), "Performance and Stability of $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ Perovskite as Catalyst Precusor for Syngas Production by Partial Oxidation of Methane", *International Journal Energy of Hydrogen*, Vol. 39, hal. 6454–6461.
- Mundscaw, M.V., Cristopher, G.B. dan David, A.G. (2008), "Diesel Fuel Reforming Using Catalytic Membran Reaktor", *Catalysis Today*, Vol. 136, hal. 190–205.
- Nakamura, T., Makoto, M. dan Yukio, Y. (1983), "Reduction-oxidation and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", *Journal of Catalysis*, Vol. 83 (1), hal. 151–159.
- Ningrum, S. J. (2010), "Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 < x, y < 0,5$) dengan Metode Sol-gel". Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Otsuka, K., Ye, W., Eiyuh, S. dan Ichiro, Y. (1998), "Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide", *Journal of Catalysis*, Vol. 175 (2), hal. 152–160.
- Pantu, P., Kim, K. dan George, R.G. (2000), "Methane Partial Oxidation on $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ in the Absence of Gaseous Oxygen", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 193 (1–2), hal. 203–214.

- Park, J.H., Kim, J.P., Kwon, H.T. dan Kim, J. (2008), "Oxygen Permeability, Electrical Property and Stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane", *Desalination*, Vol. 233, hal. 73–81.
- Perego, C. dan Villa, P. (1997), "Catalyst Preparation Methods", *Catalysis Today*, Vol. 34, hal. 281–305.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ni'mah, L.Y. dan Fadlan, A. (2016), *Karakterisasi Padatan*, Deepublish, Yogyakarta.
- Ramos, T. dan Atkinson, A. (2004), "Oxygen Diffusion and Surface Exchange in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.4$ and 0.6)", *Solid State Ionics*, Vol. 170 (3–4), hal. 275–286.
- Rao, C.N.R. dan Gopalakhrisnan, J. (1997), *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, USA.
- Rousseau, S., Loridant, S. Delichere, P., Boreave, A. dan Deloume, J.P. (2009), " $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskites Prepared by Sol–gel Method: Characterization and Relationships with Catalytic Properties for Total Oxidation of Toluene", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88 (3–4), hal. 438–447.
- Ruiz-Trejo, E., P. Boldrin, J.L., Medley-Hallam, J.D. dan Atkinson, A. (2015), "Partial Oxidation of Methane Using Silver/gadolinia-doped Ceria Composite Membranes", *Chemical Engineering Science*, Vol. 127 (5), hal. 269–275.
- Shannon, R.D. (1976), "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica*, Vol. A32, hal. 751–67.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. dan Crouch, S.R. (2004), "Fundamental of Analytical Chemistry", 8th edition, Thompson Learning Inc, USA.
- Sohrabi, M. dan Vafajoo, L. (2009), "Partial Oxidation of Methane to Methanol in Catalytic Packed-Bed Reactor: Kinetic Modeling and Experimental Study", *World Applied Sciences Journal*, Vol. 3, hal. 339–346.
- Sun, Y., Hla, S.S., Duffy, G.J., Cousins A.J. dan French, D. (2011), "Effect of Ce on The Structural Features and Catalytic Properties of $\text{La}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ Perovskite-Like Catalysts for The High Temperature Water-Gas Shift Reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, hal. 79–86.
- Taheri, Z., Seyed-Matin, N., Safekordi, A.A., Nazari, K. dan Zarrin, P.S. (2009), "A Comparative Kinetic Study on the Oxidative Coupling of Methane over LSCF Perovskite-type Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 354 (1–2), hal. 143–52.

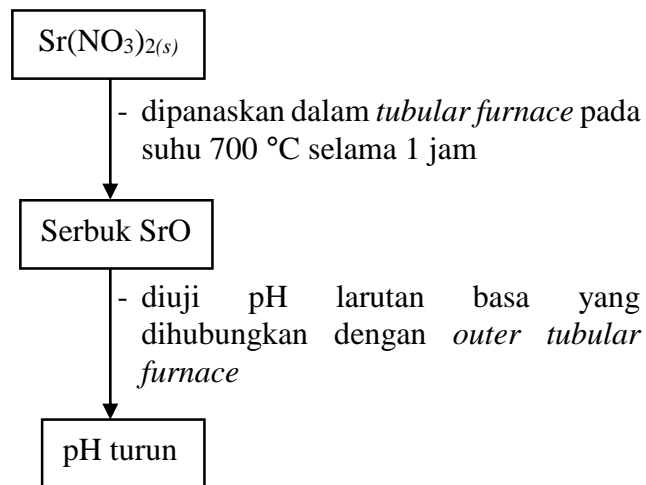
- Tai, L.W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M. dan Sehlin, S.R. (1995), "Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, Part 2, The System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 76 (3–4), hal. 273–283.
- Teraoka, Y., Zhang, H.M., Furukawa, S. dan Yamazoe, N. (1985), "Oxygen Permeation through Perovskite-Type Oxides", *The Chemical Society of Japan*, hal. 1743–1746.
- Teraoka, Y., Zhang, H.M., Okamoto, K. dan Yamazoe, N. (1988), "Mixed Ionic-electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-type Oxides", *Materials Research Bulletin*, Vol. 23 (1), hal. 51–58.
- Teraoka, Y., Nobunaga, T., Okamoto, K., Miura, N. dan Yamazoe, N. (1991), "Influence of Constituent Metal Cations in Substituted LaCoO_3 on Mixed Conductivity and Oxygen Permeability", *Solid State Ionics*, Vol. 48 (3), hal. 207–212.
- Tien-Thao, N., Zahedi-Niaki M.H., Alamdari, H. dan Kaliaguine, S. (2007), "Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Nanosized $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ Perovskite Precursors", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 326, hal. 156–163.
- van Leeuwen, P.W.N.M., (2004), "Homogeneous Catalysis. Understanding the Art". Kluwer Academic Publisher, London.
- Villoria, J.A., Alvarez-Galvan, M.C., Al-Zahrani, S.M., Palmisano, P. dan Specchia, S. (2011), "Oxidative Reforming of Diesel Fuel over LaCoO_3 Perovskite Derived Catalysts: Influence of Perovskite Synthesis Method on Catalyst Properties and Performance", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 105 (3–4), hal. 276–288.
- Wang, H., Fang, Y., Liu, Y. dan Bai, X. (2012), "Perovskite LaFeO_3 Supported Bi-metal Catalyst for Syngas Methanation", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 21, hal. 745–752.
- Waterrud, G. (2005), "Determination of Oxygen Transport Coefficient in Perovskites and Perovskite Related Material with Mixed Conductivity", Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology.
- Wei, H.J., Ji, Y. dan Au, C.T. (2008), "Lattice Oxygen of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M= Mn, Ni) and $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ Perovskite Oxide for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", *Catalysis Communications*, Vol. 9, hal. 2509–2514.

- West, A.R., (1984), *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Willey & Sons Inc., United Kingdom.
- West A. R. (2014), *Solid State Chemistry and Its Application*. 2nd ed., John Willey and Sons, United Kingdom.
- Yagobi, N. (2013), “The Role of Gas Hourly Space Velocity and Feed Composition for Catalytic Oxidative Coupling of Methane: Exsperimental study”, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, hal 1018-1028.
- Yarbai, R.Z., Figen, H.E. dan Baykara, S.Z. (2012), “Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxide Prepared by the Sol-gel Citrate Method”, *Acta Physica Polonia*, Vol. 121, hal. 1–5.
- Yoon, J. S., Lim, Y. L., Choi, B. H. dan Hwang, H. J. (2014), “Catalytic Activity of Perovskite-type Doped $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Mn, Fe, and Co) Oxides for Methane Oxidation”, *International Journal Energy of Hydrogen*, Vol. 39, hal. 7955–7962.
- York, A.P.E., Tiancun, X. dan Malcom, L.H.G. (2003), “Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas”, *Topics in Catalysis*, Vol. 22 (3), hal. 345–358.
- Zeng, P., Zhihao, C., Wei, Z., Hongxia, G. dan Zongping, S. (2007), “Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite as Oxygen Semi-permeable Membrane”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 291, hal. 148–156.
- Zhang, H.M. dan Yamazoe, N. (1989), “Effects of B Site Partial Substitutions of Perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ on Oxygen Desorption”, *Journal of Material Science Letters*, Vol. 8, hal. 995–996.
- Zhao, K., Fang, H., Zhen, H. dan Zheng A. (2014), “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskites as Oxygen Carriers for the Partial Oxidation of Methane to Syngas”, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 35, hal. 1196–1205.
- Zhao, K., Fang H., Zhen H., Guoqiang W. Dan Zheng, A. (2016), “Perovskite-Type Oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for Chemical Looping Steam Methane Reforming to Syngas and Hydrogen Co-Production”, *Applied Energy*, Vol. 168 (April), hal. 193–203.
- Zhu, J., Rahuman, M.J.M., Van Ommen, J.G. dan Lefferts, L. (2004), “Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in Dual Catalyst Bed System Combining Irreducibel Oxide and Metallic Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 346, hal. 95–100.

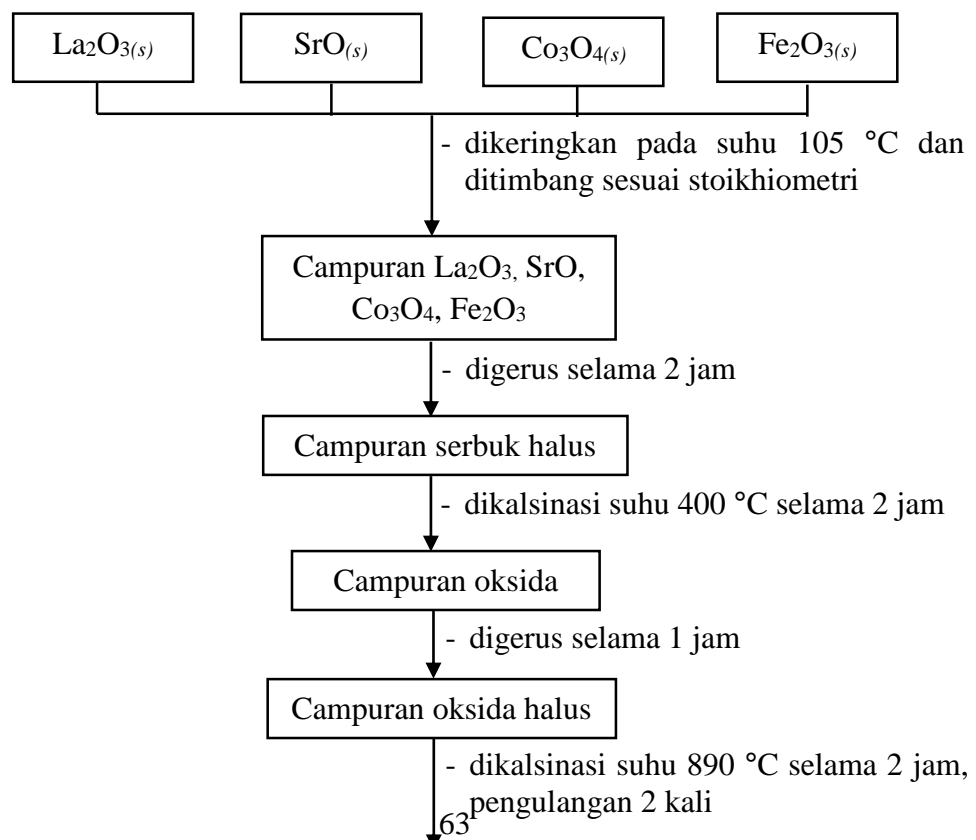
LAMPIRAN

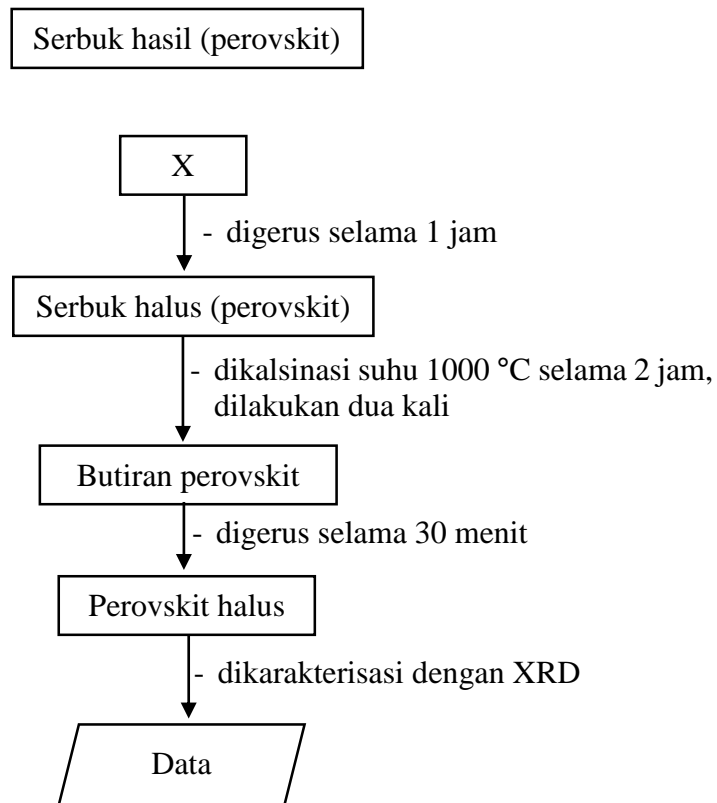
LAMPIRAN A: SKEMA KERJA

1. Destruksi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO



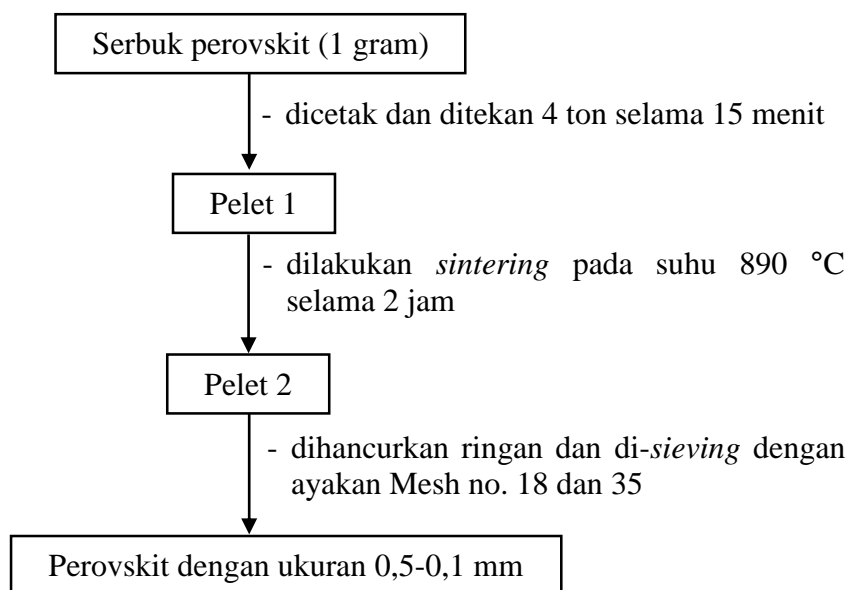
2. Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,7; 0,8$ dan $0,9$)



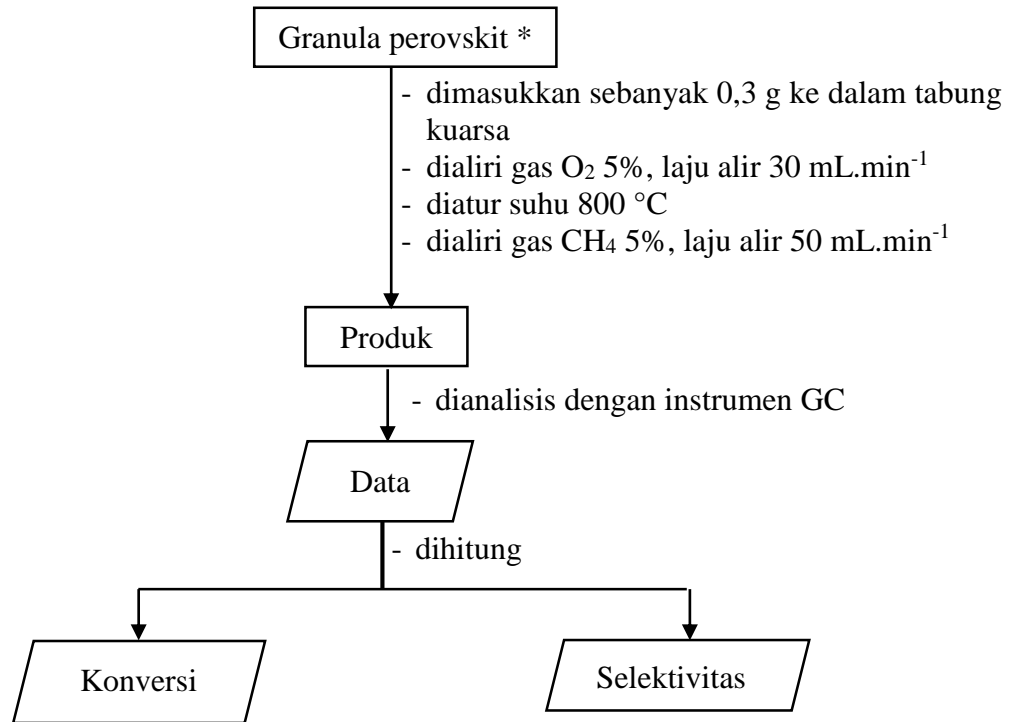


3. Uji Aktivitas Katalitik

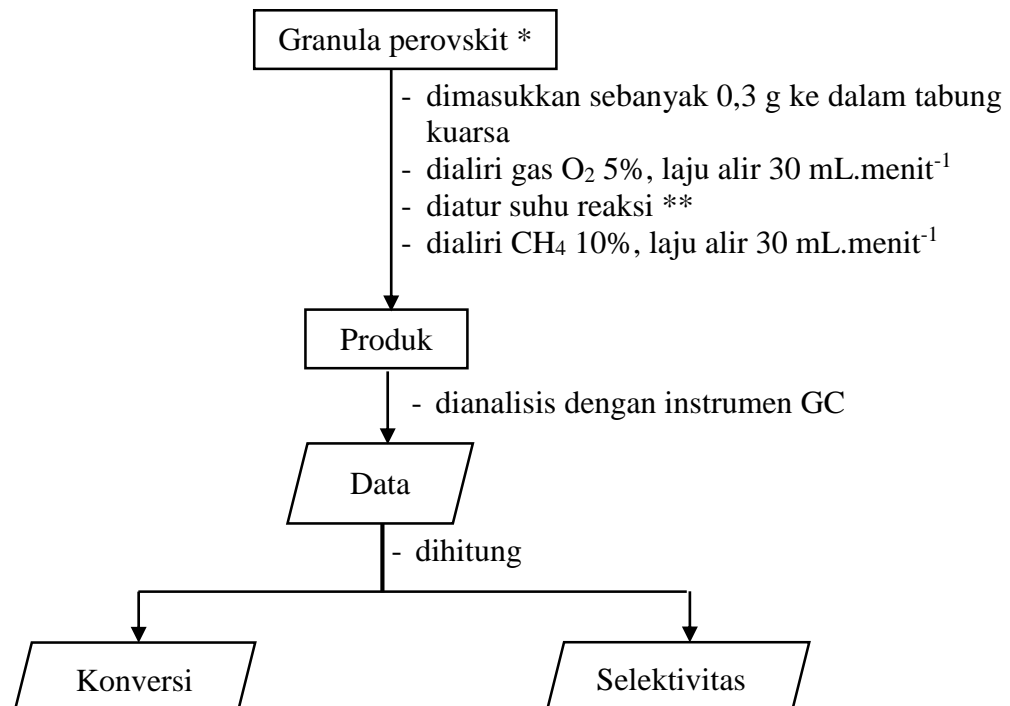
3.1 Preparasi katalis



3.2 Reaksi Reduksi Katalis LSCF oleh CH₄



3.3 Reaksi Oksidasi Parsial Metana

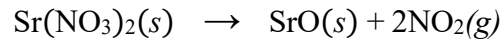


LAMPIRAN B: PERHITUNGAN

*) = LSCF 7337, LSCF 7328 dan LSCF 7319

**) 1. Perhitungan Hasil Analisis TGA padatan $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
= 600, 700 dan 900 °C

Berdasarkan persamaan reaksi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ menjadi SrO :



Mr: 211,64 g/mol 103,61 g/mol

Maka, massa yang harus hilang agar terbentuk SrO :

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{Mr SrO}}{\text{Mr Sr}(\text{NO}_3)_2} \times 100 \% = \frac{103,61 \text{ g/mol}}{211,64 \text{ g/mol}} \times 100 \% \\ &= 48,96 \% \text{ berat} \end{aligned}$$

2. Perhitungan Komposisi Oksida secara Stoikiometri

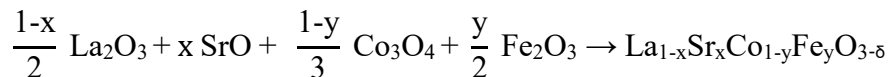
Diketahui:

Ar La	: 138,91 gram/mol	Mr La_2O_3	: 352,82 gram/mol
Ar Sr	: 87,62 gram/mol	Mr SrO	: 102,62 gram/mol
Ar Co	: 58,93 gram/mol	Mr Co_3O_4	: 240,8 gram/mol
Ar Fe	: 55,85 gram/mol	Mr Fe_2O_3	: 259,69 gram/mol
Ar O	: 15,99 gram/mol		

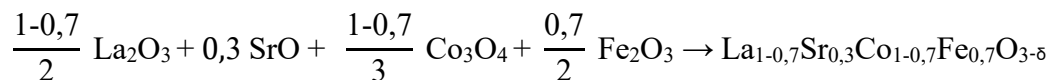
Massa produk yang diinginkan: 30 gram

2.1 Senyawa Target Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7337)

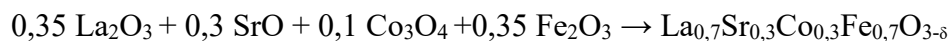
■ Persamaan stoikiometri secara umum:



Untuk LSCF 7337:



Sehingga,



- Perhitungan Mr:

Mr LSCF 7337 =

$$(0,7 \times 138,91) + (0,3 \times 87,62) + (0,3 \times 58,933) + (0,7 \times 55,847) + (3 \times 15,99) \\ = 228,29 \text{ gram/mol}$$

- Perhitungan Mol

$$\text{Mol LSCF 7337} = \frac{\text{Massa Produk}}{\text{Mr}}$$

$$= \frac{30 \text{ gram}}{228,29 \text{ gram/mol}} = 0,1314 \text{ mol}$$

- Massa bahan yang dibutuhkan:

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 0,35 \times 0,1314 \text{ mol} \times 228,29 \text{ g/mol} \\ = 14,9856 \text{ gram}$$

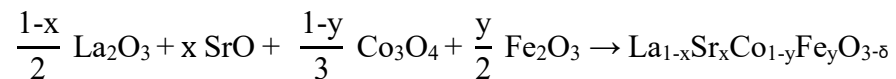
$$\text{SrO} = 0,3 \times 0,1314 \text{ mol} \times 228,29 \text{ g/mol} \\ = 4,0850 \text{ gram}$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 = 0,10 \times 0,1314 \text{ mol} \times 228,29 \text{ g/mol} \\ = 3,1644 \text{ gram}$$

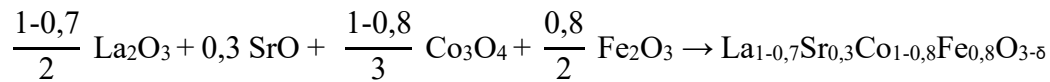
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1 \times 0,1314 \text{ mol} \times 228,29 \text{ g/mol} \\ = 7,3447 \text{ gram}$$

2.2 Senyawa Target Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328)

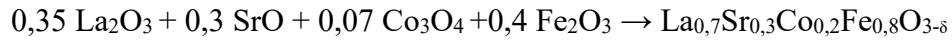
- Persamaan stoikiometri secara umum:



Untuk LSCF 7328:



Sehingga,



- Perhitungan Mr:

$$\begin{aligned} \text{Mr LSCF 7328} &= \\ (0,7 \times 138,91) &+ (0,3 \times 87,62) + (0,07 \times 58,933) + (0,4 \times 55,847) + (3 \times 15,99) \\ &= 227,98 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

- Perhitungan Mol

$$\begin{aligned} \text{Mol LSCF 7328} &= \frac{\text{Massa Produk}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{30 \text{ gram}}{227,98 \text{ gram/mol}} = 0,1316 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Massa bahan yang dibutuhkan:

$$\begin{aligned} \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,1316 \text{ mol} \times 227,98 \text{ g/mol} \\ &= 15,0059 \text{ gram} \end{aligned}$$

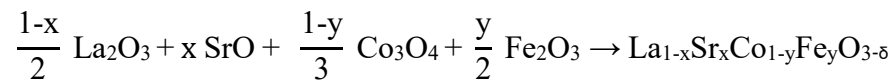
$$\begin{aligned} \text{SrO} &= 0,3 \times 0,1316 \text{ mol} \times 227,98 \text{ g/mol} \\ &= 4,0905 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,07 \times 0,1316 \text{ mol} \times 227,98 \text{ g/mol} \\ &= 2,1124 \text{ gram} \end{aligned}$$

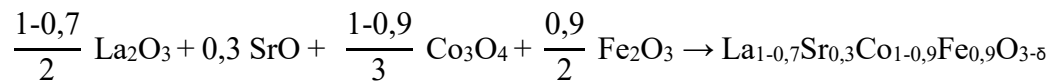
$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,4 \times 0,1316 \text{ mol} \times 227,98 \text{ g/mol} \\ &= 8,4053 \text{ gram} \end{aligned}$$

2.3 Senyawa Target Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7319)

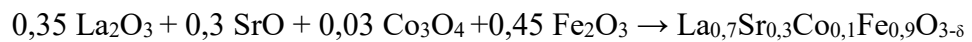
- Persamaan stoikiometri secara umum:



Untuk LSCF 7319:



Sehingga,



■ Perhitungan Mr:

Mr LSCF 7319 =

$$(0,7 \times 138,91) + (0,3 \times 87,62) + (0,03 \times 58,933) + (0,45 \times 55,847) + (3 \times 15,99) \\ = 227,6756 \text{ gram/mol}$$

■ Perhitungan Mol

$$\text{Mol LSCF 7319} = \frac{\text{Massa Produk}}{\text{Mr}} \\ = \frac{30 \text{ gram}}{227,6756 \text{ gram/mol}} = 0,1318 \text{ mol}$$

■ Massa bahan yang dibutuhkan:

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 0,35 \times 0,1318 \text{ mol} \times 227,6756 \text{ g/mol} \\ = 15,0262 \text{ gram}$$

$$\text{SrO} = 0,3 \times 0,1318 \text{ mol} \times 227,6756 \text{ g/mol} \\ = 4,0961 \text{ gram}$$

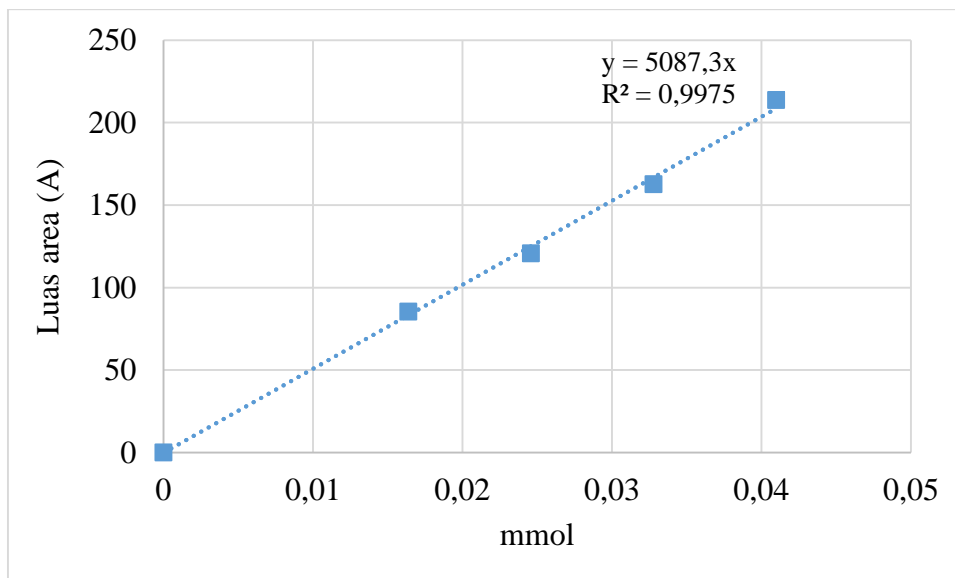
$$\text{Co}_3\text{O}_4 = 0,03 \times 0,1318 \text{ mol} \times 227,6756 \text{ g/mol} \\ = 1,0576 \text{ gram}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,45 \times 0,1318 \text{ mol} \times 227,6756 \text{ g/mol} = 9,4688 \text{ gram}$$

3. Perhitungan Konversi CH₄

3.1 Mol CH₄

Kurva luas area terhadap jumlah mol CH₄:



Diketahui: Persamaan kurva kalibrasi CH₄: $y = 5087,3x$

Luas area peak: $y = 7,6887$

Ditanya: Berapa mol CH₄?

Jawab :

mol CH₄ = x, maka: $x = 7,6887/5087,3$

$= 0,0015114 \text{ mmol}$

Berikut hasil perhitungan mol CH₄ pada masing-masing komposisi oksida perovskit pada variasi suhu dan waktu ditampilkan pada tabel berikut:

Tabel 1. Mol CH₄ dalam produk reaksi reduksi

Oksida Perovskit	Waktu (menit)	CH ₄	
		y(A)	x(mmol)
LSCF 7337	60	2,3412	0,00046
	90	2,7913	0,00055

	120	3,6269	0,00071
LSCF 7328	60	1,6941	0,00033
	90	2,1474	0,00042
	120	2,4380	0,00048
LSCF 7319	60	2,1946	0,00043
	90	2,4996	0,00049
	120	2,9765	0,00059

Tabel 2. Konsentrasi CH₄ dalam produk reaksi OPM

Oksida Perovskit	Suhu (°C)	CH ₄	
		y(A)	x(mmol)
LSCF 7337	600	7,6887	0,00151
	700	5,3658	0,00105
	900	4,6058	0,00091
LSCF 7328	600	6,3644	0,00125
	700	5,5254	0,00109
	900	4,0264	0,00079
LSCF 7319	600	4,0528	0,00080
	700	2,8680	0,00056
	900	2,7740	0,00055

3.2 Konversi CH₄

Diketahui: mol CH₄ awal = 0,0025 mmol

mol CH₄ akhir = 0,00046 mmol

Ditanya: Berapa konversi CH₄?

$$\begin{aligned}
 \text{Jawab: Konversi CH}_4 &= \frac{\text{mol CH}_4 \text{ awal} - \text{mol CH}_4 \text{ akhir}}{\text{mol CH}_4 \text{ awal}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,00205 - 0,00046}{0,00205} \times 100\% \\
 &= 77,54\%
 \end{aligned}$$

Hasil perhitungan konversi CH₄ pada masing-masing komposisi oksida perovskit pada variasi suhu dan waktu ditampilkan pada tabel berikut:

Tabel 3. Konversi CH₄ pada variasi waktu reaksi reduksi

Oksida Perovskit	Waktu (menit)	CH ₄ awal (mmol)	CH ₄ akhir (mmol)	Konversi (%)
LSCF 7337	60	0,00205	0,00151	77,54
	90	0,00205	0,00105	73,22
	120	0,00205	0,00091	65,21
LSCF 7328	60	0,00205	0,00125	83,75
	90	0,00205	0,00109	79,40
	120	0,00205	0,00079	76,61
LSCF 7319	60	0,00205	0,00080	78,95
	90	0,00205	0,00056	76,02
	120	0,00205	0,00055	71,45

Tabel 4. Konversi CH₄ pada variasi suhu dalam reaksi POM

Oksida Perovskit	Suhu (°C)	CH ₄ awal (mmol)	CH ₄ akhir (mmol)	Konversi (%)
LSCF 7337	600	0,00205	0,00151	26,25
	700	0,00205	0,00105	48,53
	900	0,00205	0,00091	55,82
LSCF 7328	600	0,00205	0,00125	38,95
	700	0,00205	0,00109	47,00
	900	0,00205	0,00079	61,38
LSCF 7319	600	0,00205	0,00080	61,12
	700	0,00205	0,00056	72,49
	900	0,00205	0,00055	73,39

3.3 Selektivitas produk

Diketahui persamaan kalibrasi CO: $y = 1 \times 10^8 x$

CO₂: $y = 3 \times 10^8 x$

H₂: $y = 2 \times 10^8 x$

Maka diperoleh mol masing-masing produk di bawah ini:

Tabel 5. Mol produk CO dan H₂ reaksi reduksi

Perovskit	Waktu (menit)	Produk			
		CO		H ₂	
		y (A)	x (mmol)	y (A)	x (mmol)
LSCF 7337	60	75446	0,00075446	618217	0,0030911
	90	3134	0,00003134	28454	0,0001423
	120	0	0	1191	0,0000060
LSCF 7328	60	61957	0,00061957	1209558	0,0060478
	90	74607	0,00074607	1325661	0,0066283
	120	64412	0,00064412	1260262	0,0063013
LSCF 7319	60	34478	0,00034478	709456	0,0035473
	90	27999	0,00027999	1875	0,0000094
	120	54336	0,00054336	830006	0,0041500

Tabel 6. Mol produk CO₂, CO dan H₂ reaksi oksidasi parsial metana

Perovskit	Suhu (°C)	Produk					
		CO ₂		CO		H ₂	
		y (A)	(mmol)	y (A)	mmol	y (A)	mmol
LSCF 7337	600	31576	0,00032	128095	0,000427	4510	0,00002
	700	33636	0,00034	181213	0,000604	5877	0,00003
	900	29051	0,00029	175472	0,000585	1290292	0,00645
LSCF 7328	600	4866	0,00005	75400	0,000251	9369	0,00005
	700	58090	0,00058	80262	0,000268	6886	0,00003
	900	27637	0,00028	1507	0,000005	1048808	0,00524
LSCF 7319	600	58762	0,00059	0	0	3250	0,00002
	700	67357	0,00067	0	0	12018	0,00006
	900	33978	0,00034	11632	0,000039	1231040	0,00616

Setelah diketahui mol masing-masing produk, kemudian dihitung selektivitas masing-masing dengan rumus:

$$\text{Selektivitas CO (\%)} = \frac{\text{mol produk CO}}{\text{mol CH}_4 \text{ yang terkonversi}} \times 100$$

$$\text{Selektivitas CO}_2 (\%) = \frac{\text{mol produk CO}_2}{\text{mol CH}_4 \text{ yang terkonversi}} \times 100$$

Tabel 7. Selektivitas produk CO reaksi reduksi

Perovskit	Waktu (menit)	CH ₄ terkonversi (mmol)	Selektivitas (%)
			CO
LSCF 7337	60	0,00159	47,48
	90	0,00150	2,09
	120	0,00134	0,00
LSCF 7328	60	0,00172	36,10
	90	0,00163	45,85
	120	0,00157	41,03
LSCF 7319	60	0,00162	21,31
	90	0,00156	17,97
	120	0,00146	37,11

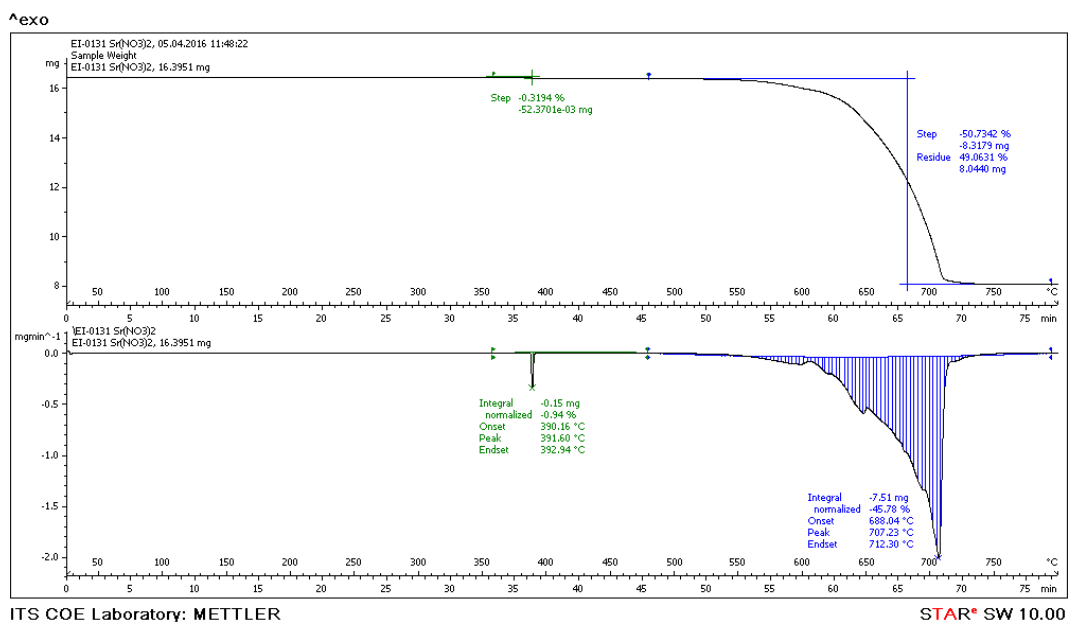
Tabel 8. Selektivitas produk CO₂ dan CO reaksi POM

Perovskit	Suhu (°C)	CH ₄ terkonversi (mmol)	Selektivitas (%)	
			CO	CO ₂
LSCF 7337	600	0,00054	79,39	58,71
	700	0,00099	60,74	33,82
	900	0,00114	51,14	25,40
LSCF 7328	600	0,00080	31,49	6,10
	700	0,00096	27,78	60,32
	900	0,00126	0,40	21,97
LSCF 7319	600	0,00125	0,00	46,91
	700	0,00149	0,00	45,35
	900	0,00150	2,58	22,59

LAMPIRAN C: DATA PENUNJANG

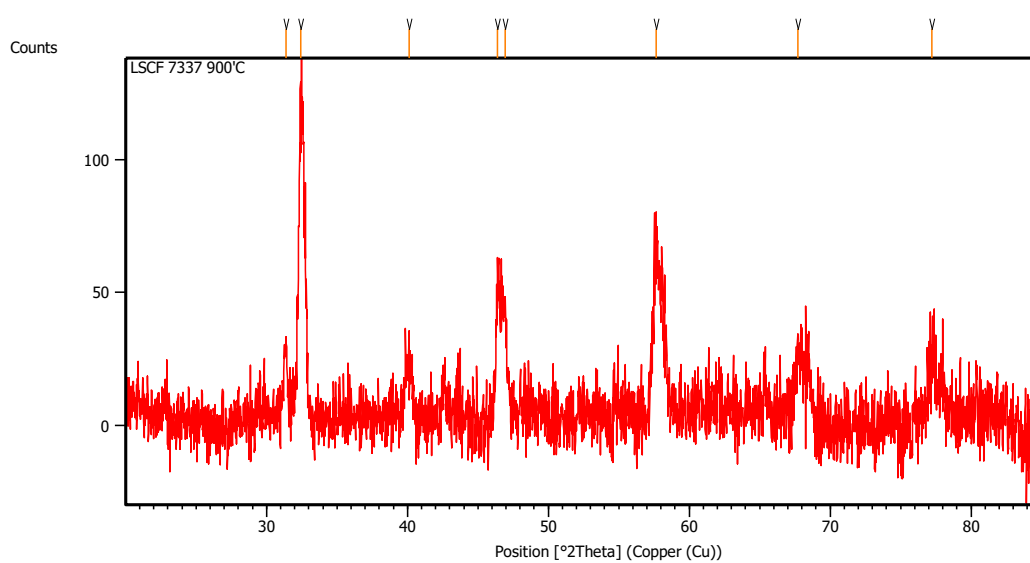
1. Analisis TGA

Termogram $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

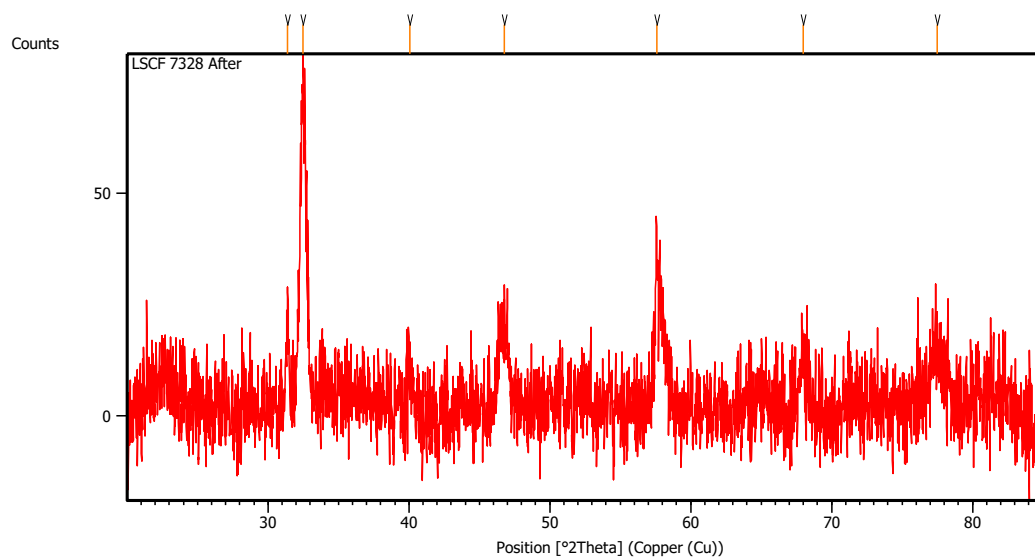


2. Karakterisasi Difraksi Sinar-X

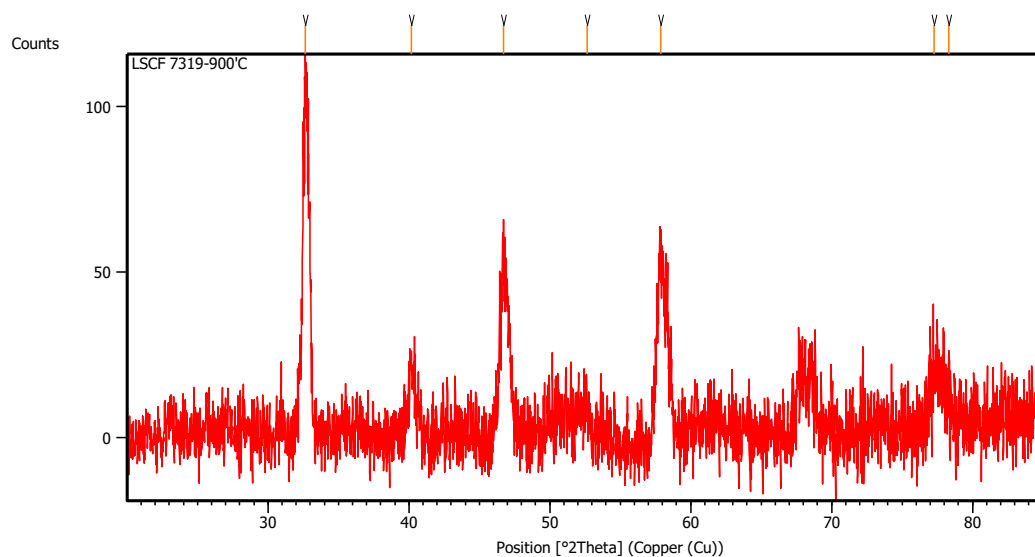
2.1 LSCF 7337 setelah uji katalitik pada suhu 900 °C



2.2 LSCF 7328 setelah uji katalitik pada suhu 900 °C



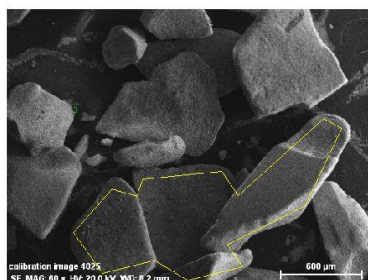
2.3 LSCF 7319 setelah uji katalitik pada suhu 900 °C



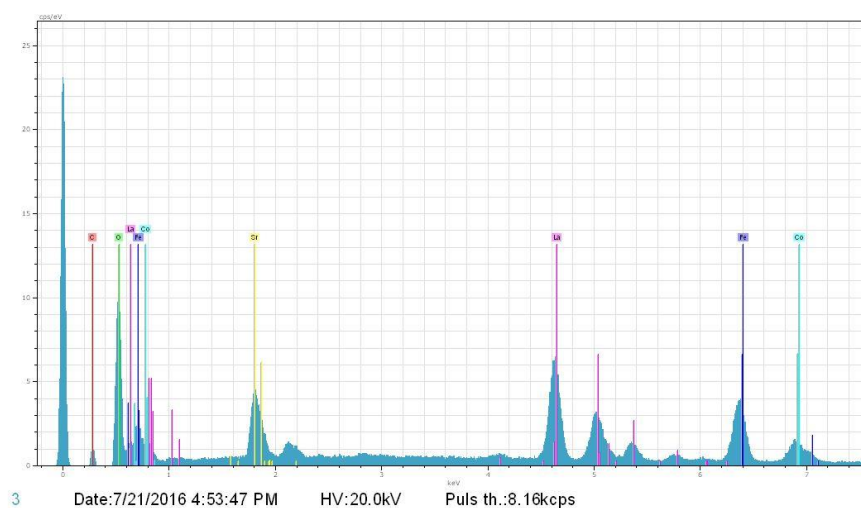
3. Analisis SEM-EDX

3.1 LSCF 7337

LSCF 7337



calibration image 4025 Date: 7/21/2016
4:51:39 PM Image size: 512 x
384 Mag: 60.04284x HV: 20.0kV



3 Date: 7/21/2016 4:53:47 PM HV: 20.0kV Puls th.: 8.16kcps

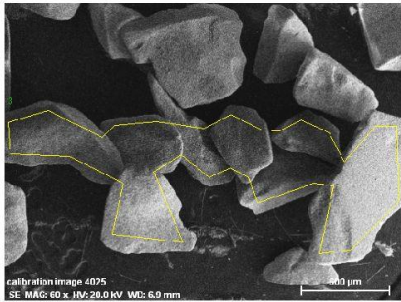
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	1.77	1.89	5.04	0.4
O	8	K-series	33.46	35.78	71.62	4.3
Fe	26	K-series	14.41	15.40	8.83	0.4
Co	27	K-series	7.21	7.70	4.19	0.2
Sr	38	L-series	8.84	9.45	3.46	0.4
La	57	L-series	27.84	29.77	6.86	0.8
Total:			93.52	100.00	100.00	

7/21/2016

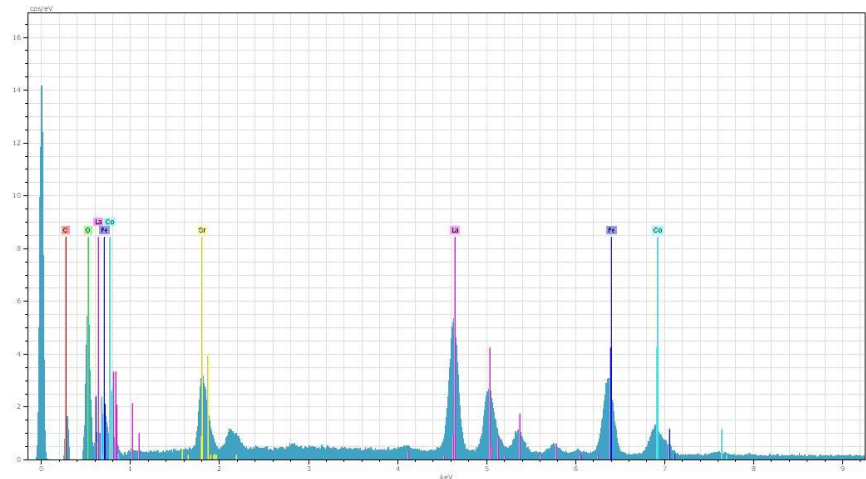
6. Page

3.2 LSCF 7337 setelah reaksi reduksi selama 120 menit

LSCF 7337 30'-120'



calibration image 4025Date:7/21/2016 5:01:07 PMImage size:512 x 384Mag:60xHV:20.0kV



3 Date:7/21/2016 5:02:33 PM HV:20.0kV Puls th.:6.25kcps

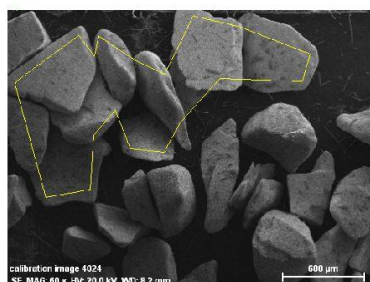
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	4.33	4.55	13.11	0.8
O	8	K-series	26.14	27.48	59.47	3.5
Fe	26	K-series	15.37	16.15	10.01	0.4
Co	27	K-series	8.77	9.22	5.42	0.3
Sr	38	L-series	8.98	9.44	3.73	0.4
La	57	L-series	31.54	33.15	8.26	0.9
Total:			95.13	100.00	100.00	

7/21/2016

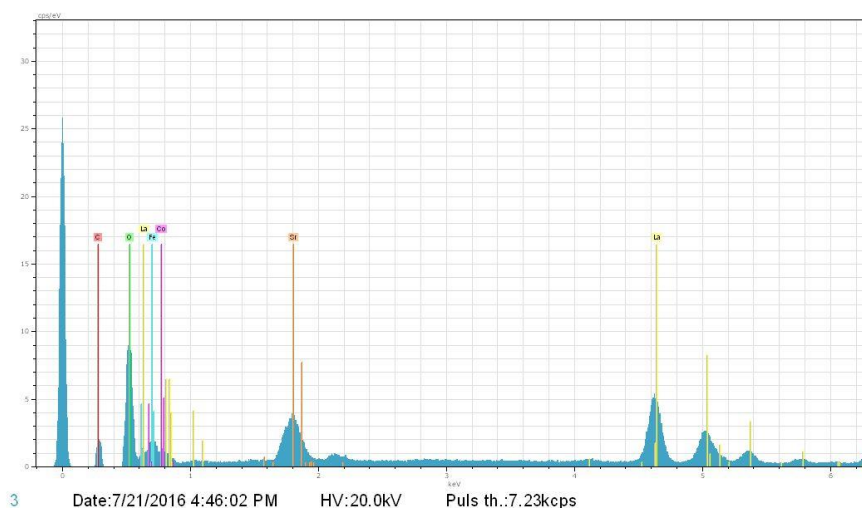
7. Page

3.3 LSCF 7337 setelah reaksi OPM suhu 900 °C

LSCF 7337-900 C



calibration image 4024
SE MAG 60 x HV: 20.0 kV WD: 8.2 mm
Date: 7/21/2016 4:40:17 PM
Image size: 512 x 384
Mag: 60x HV: 20.0 kV



3 Date: 7/21/2016 4:46:02 PM HV: 20.0 kV Puls th.: 7.23 keps

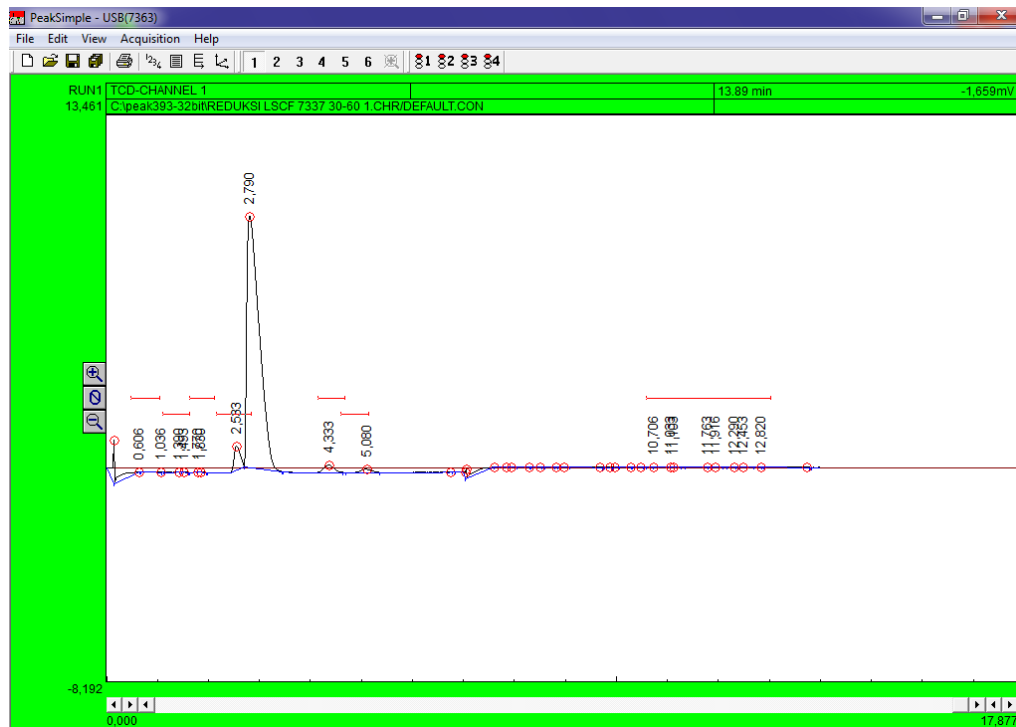
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	4.44	4.47	11.12	0.8
O	8	K-series	36.37	36.60	68.34	4.6
Fe	26	K-series	13.73	13.81	7.39	0.4
Co	27	K-series	7.17	7.21	3.66	0.2
Sr	38	L-series	10.64	10.70	3.65	0.5
La	57	L-series	27.05	27.21	5.85	0.8
Total:			99.39	100.00	100.00	

7/21/2016

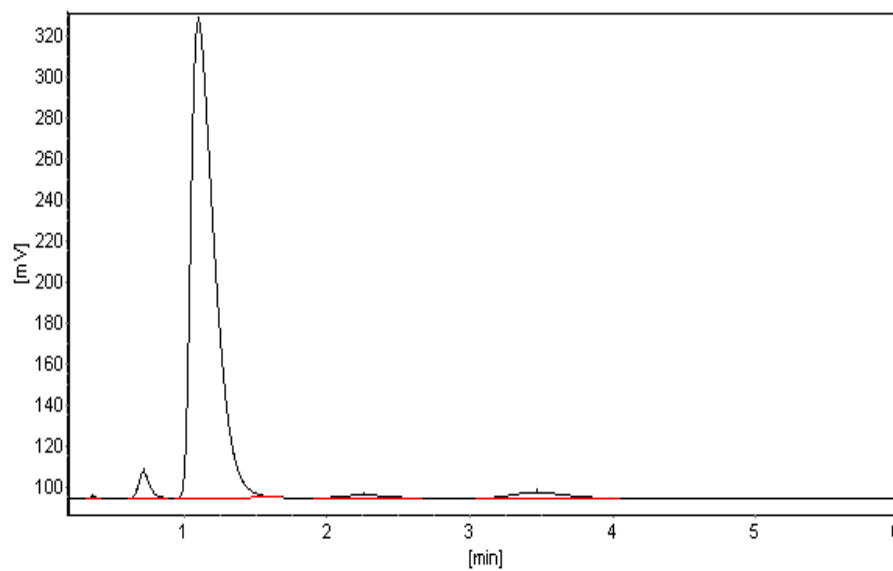
1. Page

4. Hasil Analisis GC

- Kromatogram CH₄ dari katalis LSCF 7337 menit ke 30-60

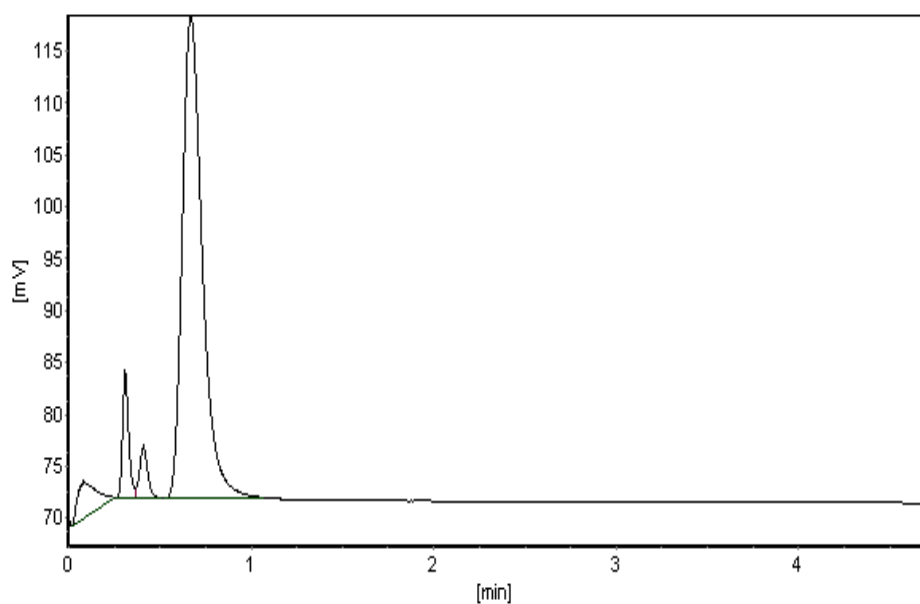


- Kromatogram CO dari katalis LSCF 7337 menit ke 30-60



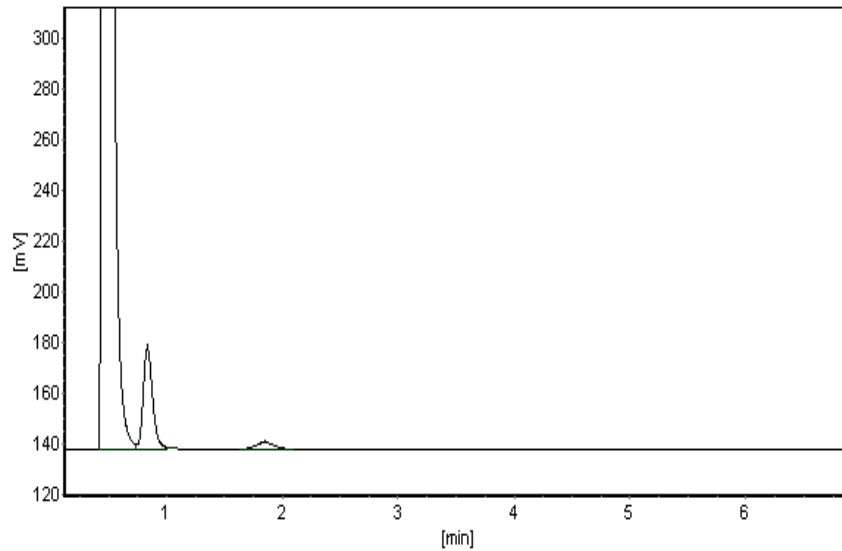
Nos	Compound Name	R.Time	Height	Area	Area%	Type
1		0.359	751	1886	0.0664	BB
2	O ₂	0.712	12814	68378	2.40712	BB
3	N ₂	1.098	233450	2662765	93.73777	BB
4		2.253	1534	32178	1.13278	BB
5	CO	3.469	2884	75446	2.65593	BB
TOTAL			251433	2840653	100	

➤ Kromatogram H₂ dari katalis LSCF 7337 menit ke 60-90



Nos	Compound Name	R.Time	Height	Area	Area%	Type
1		0.082	3352	24456	5.78852	BB
2		0.309	12006	28454	6.73479	BV
3	H ₂	0.408	4860	15346	3.63229	VB
4		0.668	46499	354233	83.8444	BB
TOTAL			66717	422489	100	

Kromatogram CO₂ dari katalis LSCF 7337 suhu 600 °C



Nos	Compound Name	R.Time	Height	Area	Area%	Type
1	Udara	0.462	1014290	4990141	95.13201	BV
2	Methane	0.835	40032	223774	4.26602	VB
3	CO ₂	1.846	2693	31576	0.60197	BB
TOTAL			1057015	5245491	100	

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Nikmatin Sholichah, dilahirkan di Lamongan, 23 April 1992, merupakan anak kedua dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di MI Ihyaul Ulum Kr. Kembang, Kab. Lamongan (1998-2004), Mts.N model Babat, Kab.Lamongan (2004-2007), dan SMA Negeri 1 Babat (2007-2010), Kab. Lamongan. Penulis diterima di Jurusan KIMIA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1410100054. Kemudian melanjutkan program studi S2 di jurusan KIMIA-ITS dengan beasiswa *fresh graduate*. Selama masa studi, penulis pernah menjadi pemakalah dalam seminar internasional yang diadakan oleh jurusan KIMIA-ITS (2nd International Seminar on Chemistry). Pada masa akhir studi, penulis telah melakukan penelitian tentang uji aktivitas katalis $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0,7-0,9$) dalam reaksi oksidasi parsial metana. Penelitian tersebut dilakukan dibawah bimbingan Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. (fansuri.h@chem.its.ac.id).

Segala kritik dan saran Penulis dapat dihubungi melalui email nikma.sholichah@gmail.com/Telp. 085645013300

“Halaman ini sengaja dikosongkan”